Untersuchungen über die Selbstkondensation von Methyläthylketon

---

von

Rolf Hatz

aus Nürnberg

1966

1966 # 277

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0082

Untersuchungen über die Selbstkondensation von Methyläthylketon

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Rolf Hatz
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Hesse,

danke ich sehr für die Stellung des Themas, das stets große Interesse an der Durchführung der Arbeit, viele wertvolle Ratschläge und Anregungen, sowie für die materielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 1

Theoretischer Teil 2 - 65

1) Einleitung 2

2) Literaturübersicht 3

3) Der Reaktionsweg 4

4) Dibutanonalkohole 5

Synthese von 3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5) 6

Synthese von 3-Hydroxi-3,4-dimethylhexanon-(5) 6

5) Homomesityloxid 7

51) Isomerenzahl 7

52) Strukturbestimmung 12

A) Synthesen 13

B) UV-Spektren 16

C) IR-Spektren 21

D) NMR-Spektren 27

53) Trennung der Isomeren 40

54) Umlagerung der Tautomeren 48

6) 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5) 61

7) Höhermolekulare Kondensationsprodukte 64

Experimenteller Teil 66 - 92

1) Gaschromatographie 66

2) Synthesen der Dibutanonalkohole 71

3) Synthesen von Homomesityloxid 73

4) Trennung u.Reindarstellung der Homomesityloxidisomeren 78

5) Umlagerung der Homomesityloxid-Tautomeren 91

6) Semicarbazone der Homomesityloxid-Tautomeren 92

Literaturverzeichnis 93 - 97

Anhang Strukturen und Daten von Homomesityloxid 98

Zusammenfassung

Die beiden Ketole von Methyläthylketon, 3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5) und 3-Hydroxi-3,4-dimethylhexanon-(5), sind durch Grignardreaktion symmetrischer, enolisierter β-Diketone auf neuem Wege zugänglich.

Homomesityloxid, das aus den Ketolen durch Wasserabspaltung hervorgeht, wurde erstmals als Gemisch von zehn Isomeren erkannt, die alle aus dem Kondensationsprodukt rein dargestellt und in ihrer Konstitution aufgeklärt wurden. Zufolge Synthese und Umlagerung bestehen diese zehn Isomeren aus zwei Tautomerengruppen mit je fünf Individuen gleichen Kohlenstoffgerüsts aber verschiedener Lage der C=C Doppelbindung.

Basische Kondensationsmittel erzeugen, teils sehr spezifisch, nur das Quintett mit cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und untergeordnet 2-Äthylhexen-(1)-on-(4).

Saure Kondensationsmittel erweisen sich hier, mehrfachen Behauptungen zuwider, als unspezifisch; charakteristisch für sie ist das zum vorigen hinzukommende Quintett mit cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5), cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) und untergeordnet 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4).

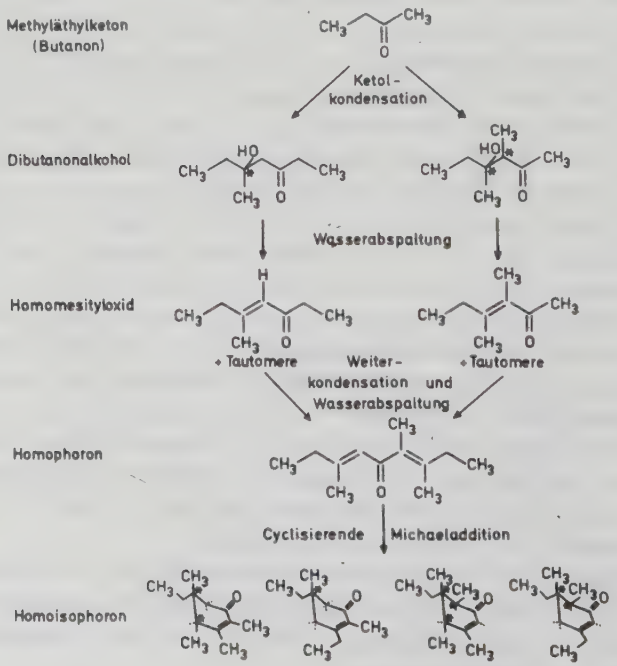
Jedes Tautomerenquintett enthält zwei α,β- und drei β,γ-ungesättigte Ketone; alle fünf Tautomeren aus der alkalischen Kondensation gehen mit Triäthylamin als Katalysator unter Wanderung der C=C Doppelbindung und cis-trans Umlagerung ineinander über. Bevorzugt wandeln sich, in beiden Richtungen, ineinander um 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) in trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) in cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5). Dieser stereospezifische Verlauf bietet einen interessanten Einblick in das Reaktionsgeschehen und findet in der Konformation seine Begründung. Das Gleichgewicht der genannten Verbindungen stellt sich schon im Verlauf einiger Tage ein, das zwischen allen fünf Tautomeren erst in einigen Monaten; bei 60° enthält es: 22% cis- und 34% trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), 25% cis- und 18% trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und 0,7% 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)[vorläufige Werte].

Mit Natriummethylat oder Natriumtetramethoxiborat als Kondensationsmittel bildet sich aus Methyläthylketon in geringer Menge 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5), formal das Michaeladdukt von Methanol an Homomesityloxid.

Theoretischer Teil

1) Einleitung

Methyläthylketon kann bei Kondensationsreaktionen, dank seiner zwei verschieden reaktiven Methylengruppen, in zweierlei Weise die Rolle des Addenden übernehmen. Normalerweise beschreitet die Reaktion beide Wege und erschwert so die Gewinnung reiner Kondensationsprodukte. Nur unter bestimmten Bedingungen verhalten sich beide Methylengruppen so verschieden, daß sich die Kondensation in eine der beiden möglichen Richtungen dirigieren läßt [1]. Energische Umsetzung erfaßt beide Methylengruppen, so kennt man eine Dibenzalverbindung des Methyläthylketons [2] und darüber hinaus auch eine Tribenzalverbindung [3].
Noch vielfältiger werden die Produkte solcher Reaktionen, wenn die entstehenden α,β-ungesättigten Ketone während der Kondensation cyclisierende Michael - Addition eingehen.
Die Selbstkondensation von Methyläthylketon läßt nach diesen Überlegungen folgenden Verlauf erwarten:



Höhermolekulare, harzige Polykondensate und Polymerisate, die so häufig die analogen Umsetzungen des Crotonaldehyds begleiten [4], fehlen dagegen weitgehend.
Das praktische Interesse an dieser Reaktion zeigen eine Reihe von Patenten aus jüngerer Zeit und die Entstehung von Selbstkondensationsprodukten bei der technischen Darstellung des Methyläthylketons durch katalytische Dehydrierung von Butanol-(2) [5].

2) Literaturübersicht

Probleme der verschiedensten Art, die eine so schematische Formulierung kaum vermuten läßt, tauchen bei einer kritischen Würdigung der vorliegenden Literatur auf.
Die meiste Mühe wurde bisher auf die Suche nach Kondensationsmitteln verwandt. Mit metallischem Natrium hat J. Schramm [6] 1883 Methyläthylketon erstmals selbstkondensiert und berichtet über die Entstehung von Butanol-(2), Homomesityloxid, Homophoron, Homoisophoron und Homopinakon (?).
Weitere Erfolge brachten metallisches Calcium [7,8], Calciumhydrid [8], Natriumamid [9] und Berylliumchlorid [10].
Zur Gewinnung von Homomesityloxid wurde Calciumcarbid [11,12] besonders empfohlen, doch ist trotz guter Ausbeuten von diesem wenig spezifischen Kondensationsmittel abzuraten.
Mit Grignardverbindungen [13,14] erfährt Methyläthylketon neben der normalen "Grignardierung" in etwa gleichem Ausmaß Selbstkondensation; $C_6H_5NHMgBr$ [15,16], $C_6H_5N(CH_3)MgBr$ [16] und $(C_6H_5)_2NMgX$ [14] ergeben gute Ausbeuten an Ketol.
Dabei steht noch dahin, ob die Grignardverbindung RMgX der eigentliche Katalysator ist oder das aus ihr mit Methyläthylketon entstehende Alkoholat $C_2H_5-\overset{R}{\underset{CH_3}{C}}-OMgX$.
Folgende Alkoholate wurden bisher als Kondensationsmittel erprobt: $NaOC_2H_5$ [11,14, 17,18], $NaOtC_5H_{11}$ [19], $Al(OtC_4H_9)_3$ [20] und $BrMgOC_4H_9$ [21].
Natronlauge kondensiert Methyläthylketon bei Raumtemperatur [18] oder unter Druck bei erhöhter Temperatur [22], Kalilauge wirkt ähnlich [23].
In großer Zahl eignen sich Oxyde als Katalysatoren, verlangen z. T. aber sehr energische Kondensationsbedingungen: BaO [24], Al_2O_3 [9], SiO_2 [25], TiO_2 [26], ThO_2 [27] und Mischkontakte mit Cr_2O_3 + MnO [26], ZnO + ZrO_2 [28], MgO + BeO + ZnO + SiO_2 + ZrO_2

+ CeO_2 + ThO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 [5], Bauxit [29], Calciumaluminat [30], Aluminiumsilikate [31] und Lithiumaluminat [32], das mit CaO oder $Ca(OH)_2$ aktiviert wird.

Auch starke Säuren bewirken eine Selbstkondensation von Methyläthylketon. Schwefelsäure [11,17,33], Chlorwasserstoff [11,17, 34,35], Bromwasserstoff [34] oder ein Sulfonsäureionenaustauscher [36].

Für den meist geringen Umsatz bei der Selbstkondensation von Methyläthylketon sind folgende Gründe bekannt:

1) Methyläthylketon ist weniger reaktiv als Aceton und Acetophenon [26].
2) Dibutanonalkohole [37] und Homomesityloxid [38] können leicht in Methyläthylketon aufspalten oder dazu hydrolysieren.
3) Verschärfte Bedingungen tragen kaum höhere Ausbeuten, sondern höheren Kondensationsgrad ein.

Diesem umfangreichen Erfahrungsmaterial stehen keine gesicherten Kenntnisse über den Reaktionsweg und die Konstitution der Reaktionsprodukte gegenüber.

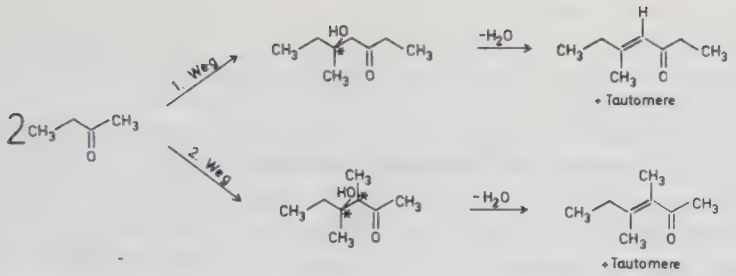
Der Enolgehalt von Methyläthylketon wird mit 0,12% angegeben [39]; beim Alkalischmachen verschiebt sich seine UV-Absoption nicht, erhöht sich aber allmählich und reversibel [40].

Übersichtliche Verhältnisse liegen nur bei den Dibutanonalkoholen vor. Dagegen verbergen sich unter den Bezeichnungen Homomesityloxid, Homophoron und Homoisophoron Isomerengemische mit unbekannter Individuenzahl und unbekannter Konstitution.

Abgesehen von den Dibutanonalkoholen erscheint es höchst zweifelhaft, ob jemals strukturell einheitliche Selbstkondensationsprodukte von Methyläthylketon erhalten worden sind. Zu Hilfenahme der Gaschromatographie kann hier rasch Klarheit verschaffen. Auf die einleitend gestellte Frage nach dem Reaktionsweg gibt die Literatur eine Antwort, die im folgenden Kapitel revidiert werden soll.

3) Der Reaktionsweg

Dibutanonalkohole sind zwar die Primärprodukte der Selbstkondensation von Methyläthylketon, aber nur in Ausnahmefällen zu fassen, sodaß die Untersuchung des Reaktionsweges nicht von ihnen, sondern nur von Homomesityloxid ausgehen kann.



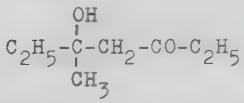
Übereinstimmend mit früheren Angaben begünstigen alkalische Kondensationsmittel weitaus den 1. Weg. Dagegen sind bei sauren Kondensationsmitteln beide Wege praktisch gleichberechtigt; von einer Spezifität der sauren Kondensation, der ausschließlich der 2. Weg unterstellt worden ist, kann nicht die Rede sein.

Mit Phosphorpentoxid oder Chlorwasserstoff tritt der 2. Weg zu 70 bis 75% am meisten hervor. Genauere Angaben sind aber nicht sinnvoll, denn die entstehenden zehn Homomesityloxid-Isomeren lassen sich gaschromatographisch nicht vollständig trennen (Abb. 1).

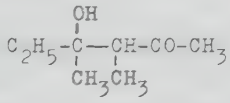
Mit Natriummethylat oder Natriumtetramethoxiborat [41] beschreitet die Kondensation zu 99,9 bzw. 99,5% den 1. Weg, mit dem vielfach empfohlenen Calciumcarbid [11,12] nur zu 97%.

4) Dibutanonalkohole

Von Methyläthylketon, das häufig auch als Butanon bezeichnet wird, leiten sich zwei Ketole ab, die, als Homologe des Diacetonalkohols, kurz Dibutanonalkohole genannt seien.



3-Hydroxi-3-methyl-heptanon-(5)



3-Hydroxi-3,4-dimethyl-hexanon-(5)

Bei saurer Kondensation sind solche Verbindungen nie beobachtet worden und selbst bei alkalischer nur in seltenen Fällen. Mit Säuren spalten die Ketole leicht Wasser ab oder gehen, wie besonders mit alkalischen Agentien, ja schon beim Stehen in Glasgefäßen, wieder in Methyläthylketon über.

3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5) wurde erstmals durch Kondensation mit conz. Natronlauge [15] dargestellt, später in besserer

Ausbeute mit Grignardverbindungen [13 - 16], Bariumoxid [24] und einem Kontakt aus $Al_2O_3 + Li_2O + CaO$ oder $Ca(OH)_2$, der auch die Entstehung von 3-Hydroxi-3,4-dimethylhexanon-(5) katalysieren soll[32].

Da keine weiteren Literaturangaben vorliegen, wurde für beide Ketole eine unabhängige, strukturbeweisende Synthese ausgearbeitet. Symmetrische, enolisierbare β-Diketone setzen sich mit Grignardverbindungen zu Ketolen um; erstmals wurde so Diacetonalkohol aus Acetylaceton und Methylmagnesiumjodid gewonnen [42].

Synthese von 3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5)

Die Kondensation von Methyläthylketon und Propionsäureäthylester mit Natriumamid führt spezifisch zu Dipropionylmethan [1], das dann mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid umgesetzt wird.

$$C_2H_5COCH_3 + C_2H_5OOCC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5COCH_2COC_2H_5 + C_2H_5OH$$

$$[C_2H_5COCH_2COC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5COCH{=}C(OH)C_2H_5] + 2CH_3MgJ \xrightarrow[-\text{Methan}]{\text{in Äther}}$$

$$\longrightarrow \left[C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OMgJ}{\underset{|}{C}}}-CH=\overset{\displaystyle OMgJ}{\overset{|}{C}}-C_2H_5 \right] \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}-CH_2-CO-C_2H_5$$

Synthese von 3-Hydroxi-3,4-dimethylhexanon-(5)

Acetylaceton wird mit Methyljodid zu 3-Methylacetylaceton kohlenstoffmethyliert [43], das dann mit 2 Mol Äthylmagnesiumbromid umgesetzt wird.

$$\left[CH_3COCHCOCH_3 \rightleftharpoons CH_3COC{=}CCH_3 \right] + 2C_2H_5MgBr \xrightarrow[-\text{Äthan}]{\text{in Äther}}$$

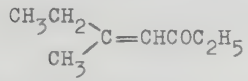
$$\longrightarrow \left[C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OMgBr}{\underset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OMgBr}{\underset{|}{C}}}=C-CH_3 \right] \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CO-CH_3$$

Beide Ketole sind so leicht analysenrein zugänglich; ihre gaschromatographische Untersuchung mußte aber bislang hinter den interessanteren Problemen des Homomesityloxids zurückstehen.

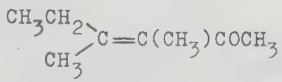
5) Homomesityloxid

51) Isomerenzahl

Durch die Vielfalt seiner Strukturen bereitet Homomesityloxid außergewöhnliche Schwierigkeiten, die Zeit für seine Untersuchung ist erst mit der Entwicklung der Gaschromatographie reif geworden.
Außer Zweifel steht in der Literatur nur die Existenz der beiden Verbindungen

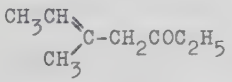


3-Methylhepten-(3)-on-(5) und

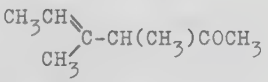


3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5).

Während nur Andeutungen über die cis-trans Isomerie dieser beiden α,β-ungesättigten Ketone verlauten [11], erscheint deren Dekonjugierung weitgehend gesichert, obgleich einige Autoren die beiden folgenden Isomeren übergehen

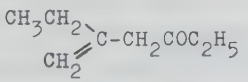


3-Methylhepten-(2)-on-(5) und

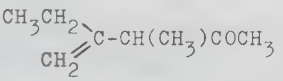


3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5).

Auch die cis-trans Isomerie der beiden β,γ-ungesättigten Ketone wird nur angedeutet [11]. Grundsätzlich stehen der Verschiebung der C=C Doppelbindung zwei Wege offen, daher sind als weitere Isomere ins Auge zu fassen



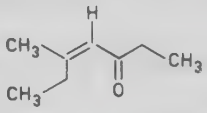
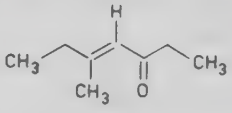
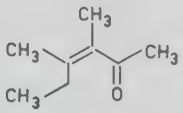
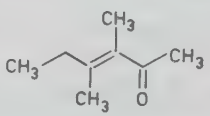
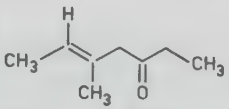
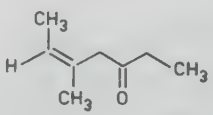
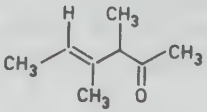
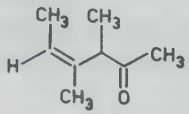
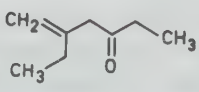
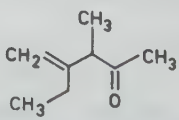
2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und



2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4).

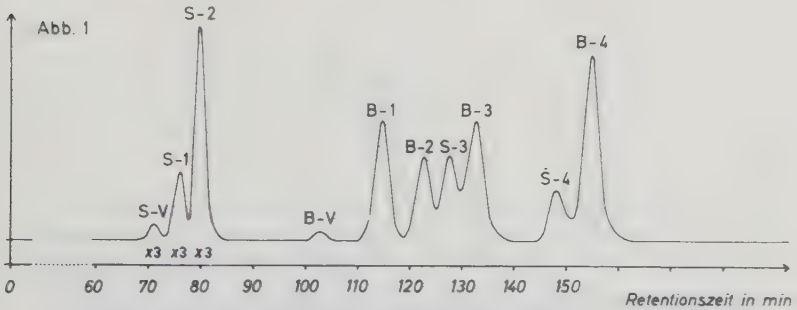
Während die Literatur von 4 Isomeren des Homomesityloxids berichtet, sind insgesamt 10 Individuen zu erwarten, die nachfolgend nochmals einzeln vorgestellt seien; rechnet man optische Isomere dazu, sind es sogar 13.
In der Literatur findet man keine einheitliche Nomenklatur dieser Verbindungen. Die Kohlenstoffkette wurde hier so gezählt, daß der Doppelbindung die niedrigste Zahl zufällt. Ein Umdenken in den umgekehrten Zählsinn mit der niedrigsten Zahl für die Carbonylgruppe fällt nicht schwer.

Homomesityloxid

Doppelbindungen:	*cis*	*trans*
konjugiert (*a,ß-un= gesättigte Ketone*)		
	3-Methylhepten-(3)-on-(5)	
		
	3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)	
isoliert (*ß,y-un= gesättigte Ketone*)		
	3-Methylhepten-(2)-on-(5)	
		
	3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)	
		
	2-Äthylhexen-(1)-on-(4)	*2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)*

Ein Anhang S. 98 mit Symbolen, Strukturen und Bezeichnungen aller Homomesityloxid-Isomeren soll es dem Leser ersparen, diese suchen oder sich einprägen zu müssen.

Als cis-Form wird das Isomere angesprochen, dessen gleichartige Substituenten auf der gleichen Seite der C=C Doppelbindung stehen. Nur bei vier verschiedenartigen Substituenten dient deren Größe als Grundlage für die Definition; die cis-Form vereint die beiden kleinsten und die beiden größten Substituenten auf je einer Seite der C=C Doppelbindung.
Tatsächlich bestätigt die Gaschromatographie die Existenz von zehn Isomeren des Homomesityloxids.



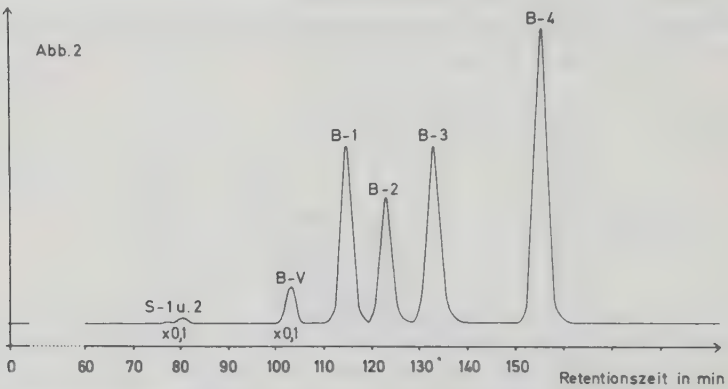
Säule: 10m Cu - Rohr Ø$_i$ 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge 0,4µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Chlorwasserstoff

Um Verwechslungen vorzubeugen und den Vergleich von Spektren und Gaschromatogrammen zu erleichtern, werden die Homomesityloxid-Isomeren wie folgt gekennzeichnet:
Die 10 Isomeren bestehen aus zwei Tautomerenquintetts; das B-Quintett entsteht aus Methyläthylketon mit basischen Kondensationsmitteln, das S-Quintett ist für saure Kondensationsmittel charakteristisch. Die auf B- und S- folgende Zahl gibt die Reihenfolge der Elution im Gaschromatogramm an, V steht für die beiden kleinen Vorpeaks, die vor den 4 Hauptpeaks erscheinen. An den drei besten Säulen, Ucon + Silbernitrat, Trikresylphosphat und Emulphor O, werden die 10 Isomeren in der Reihenfolge eluiert:
S-V, S-1, S-2, B-V, B-1, B-2, S-3, B-3, S-4, B-4,
wobei nur S-3 und B-3, sowie S-4 und B-4 nicht vollständig getrennt werden und an verschiedenen Säulen die Plätze tauschen können. Die 5 zu einem Tautomerenquintett zusammengehörigen

Verbindungen eluieren an den genannten Säulen stets in der Reihenfolge V, 1, 2, 3, 4.
Die Spezifität der alkalischen Kondensation, die schon in Kap. 3 über den Reaktionsweg besprochen wurde, sei durch folgendes Gaschromatogramm belegt.



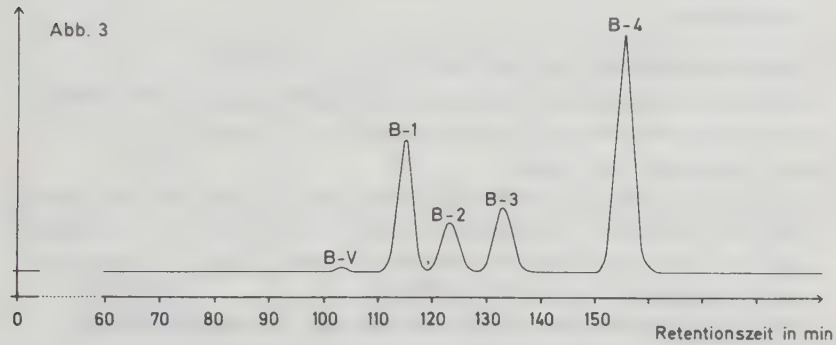
Säule: 10m Cu - Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,4µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Natriummethylat

Aus einer Fülle von Kondensationsmitteln (S. 74) zeigen nur zwei, Natriumäthylat und Zinkchlorid, eine weitere Spezifität und kondensieren Methyläthylketon vorwiegend zu cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), katalysieren aber kaum dessen Dekonjugierung. Damit wird die Vermutung zur Wahrscheinlichkeit erhoben, daß zumindest in diesen beiden Fällen primär die α,β-ungesättigten Verbindungen entstehen, aus denen durch Isomerisierung die β,γ-ungesättigten hervorgehen.
Institutseigene Erfahrung mahnt bei solchen Gedanken zur Vorsicht, denn die Wasserabspaltung aus β-Hydroxiverbindungen kann auch viel mehr an β,γ-ungesättigter Verbindung erzeugen, als im Gleichgewicht mit dem α,β-ungesättigten Tautomeren vorliegen würde.
Mehr als diese Andeutung würde jedoch laufenden Arbeiten zuvorgreifen.
Auch verdient die große Ähnlichkeit von Zinkchlorid mit alkalischen Kondensationsmitteln Beachtung; die für saure Kondensationsmittel charakteristischen Isomeren entstehen mit Zinkchlorid nur

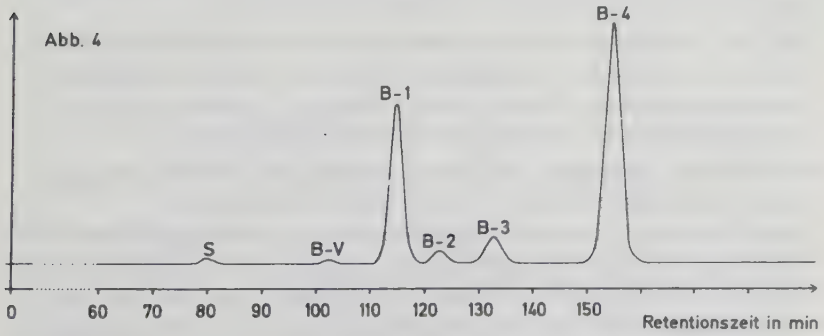
in ganz untergeordneter Menge.
Für weitere Untersuchungen sind die so gewonnenen Präparate jedoch nicht rein genug, wie die Gaschromatogramme, Abb. 3 und 4, zeigen. Die Reindarstellung der Isomeren muß daher von einem Gemisch von 5 oder 10 Individuen ausgehen.
Erschwerend kommt zu dieser Vielzahl an Isomeren deren große Ähnlichkeit in chemischen und physikalischen Eigenschaften hinzu. So hat C. Harries [44], der als erster die Existenz zweier Formen von Mesityloxid erkannt hat, die Art dieser Isomerie



Säule: 10m Cu - Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,3µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Natriumäthylat



Säule: 10m Cu - Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,4µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Zinkchlorid

verkannt, da er auf Grund so ähnlicher physikalischer Eigenschaften einen so gravierenden chemischen Strukturunterschied nicht für möglich hält.

Dem Gang der Untersuchungen folgend, wäre jetzt das Kapitel über die Trennung der Homomesityloxid-Isomeren anzuschließen, doch sei zum besseren Verständnis die Zuordnung der Strukturen vorweggenommen.

52) Strukturbestimmung der Homomesityloxid-Isomeren

Mit Hilfe der folgenden Methoden, die kurz vorgestellt, später ausführlich erörtert werden, kann man die Struktur der 10 Isomeren eindeutig festlegen.

A) Strukturbeweisende Synthesen geben die Isomeren mit gleichem Kohlenstoffgerüst zu erkennen. Damit bestätigt sich das Ergebnis der Selbstkondensationsversuche, daß je fünf Isomere in enger Beziehung zueinander stehen.
Die fünf Verbindungen eines solchen Tautomerenquintetts,

mit dem Kohlenstoffgerüst +1 F in der B-Reihe

und dem Kohlenstoffgerüst +1 F in der S-Reihe,

unterscheiden sich nur in der Lage der C=C Doppelbindung.

B) Auch in der UV-Absorption unterscheiden sich die zu verschiedenen Quintetts gehörigen Isomeren deutlich.
Bei den Gliedern eines Tautomerenquintetts erlauben die UV-Spektren eindeutig, konjugiert und isoliert ungesättigte Ketone anzusprechen. Jedes Quintett besteht demnach aus zwei konjugiert und drei isoliert ungesättigten Ketonen.

C) IR-Spektren erhärten die bisher gewonnenen Erkenntnisse und präzisieren durch eine weitergehende Unterteilung:
Jedes Quintett besteht aus zwei konjugiert ungesättigten Ketonen, zwei isoliert ungesättigten Ketonen mit kettenständiger C=C Doppelbindung, die demnach β,γ-ungesättigte Ketone darstellen und einem isoliert ungesättigten Keton mit endständiger C=C Doppelbindung. Die Konformationsanalyse der konjugiert ungesättigten Ketone stützt sich ebenfalls auf die IR-Spektren.

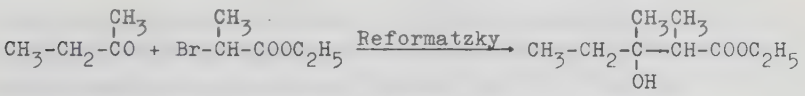
D) NMR-Spektren bestätigen alle bisherigen Ergebnisse und weisen

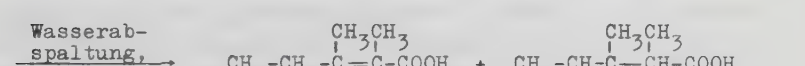
die beiden konjugiert ungesättigten Ketone und die beiden isoliert ungesättigten mit kettenständiger C=C Doppelbindung als cis-trans Isomere aus, deren Zuordnung eindeutig zu treffen ist. Das eine, isoliert ungesättigte Keton mit endständiger C=C Doppelbindung eines jeden Quintetts erweist sich ebenfalls als β,γ-ungesättigt.

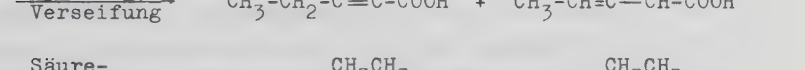
Die endgültige Strukturzuordnung wird, zum besseren Verständnis, schon beim Abbilden und Besprechen der UV- und IR-Spektren vorweggenommen, bewiesen wird sie erst bei der Diskussion der NMR-Spektren.

A) Strukturbeweisende Synthesen von Homomesityloxid

Das für die saure Selbstkondensation von Methyläthylketon charakteristische Homomesityloxid haben A. E. Abbott, G. A. R. Kon und R. D. Satchell [11] strukturbeweisend dargestellt:



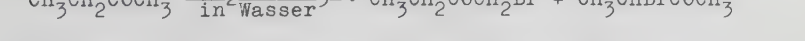




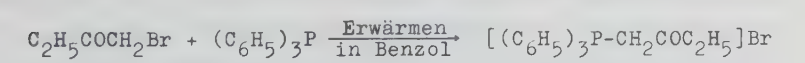
Ein Homomesityloxid, das identisch ist mit dem aus der alkalischen Selbstkondensation von Methyläthylketon, entsteht strukturbeweisend bei den beiden neu ausgearbeiteten Synthesen:

Wittig-Synthese

1) Bromierung von Methyläthylketon [45]

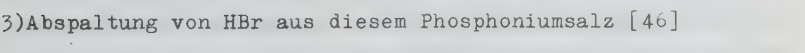


2) Addition von 1-Brombutanon-(2) an Triphenylphosphin



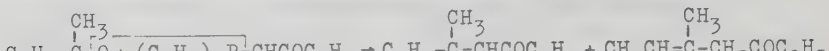
1-Triphenylphosphoniumbutanon-(2)-bromid

3) Abspaltung von HBr aus diesem Phosphoniumsalz [46]



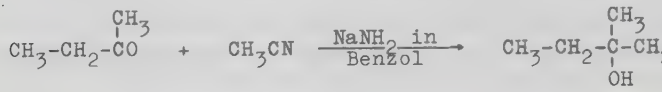
Triphenylphosphoniumbutylen-(ΔP,1)-on-(2)

4)Kondensation von Methyläthylketon mit dem Phosphinalkylen

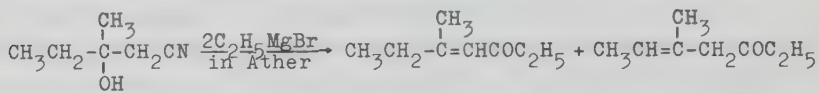


Oxinitril - Synthese

1)Kondensation von Methyläthylketon mit Acetonitril

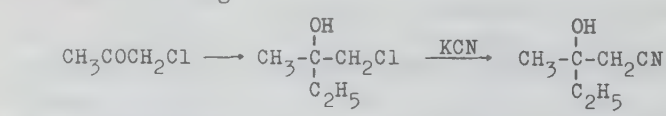


2)Grignard - Reaktion des Oxinitrils



Die Wittig - Synthese erscheint weniger beweiskräftig, da Triphenylphosphinalkylene so stark alkalische Agentien sind, daß sie bei der Carbonylolefinierung als Nebenreaktion eine Selbstkondensation der Carbonylverbindung auslösen können, wie bei Cyclopentanon und Diäthylketon beobachtet wurde [47].
Die beiden genannten Phosphorverbindungen sind leicht als farblose Kristalle rein zugänglich; das Phosphoniumbromid kann man mit 0,1n Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren.

Die bislang noch nicht untersuchte Kondensation von Methyläthylketon und Acetonitril - mit Natriumamid in siedendem Benzol, analog [48] - liefert eine Verbindung $C_6H_{11}ON$, die aus je einem Mol der beiden Reaktionspartner entstanden ist. Ihre Daten stimmen überein mit der von P. Bruylants [49] auf folgendem Weg dargestellten Verbindung:



Bei der Kondensation ist es wichtig, Acetonitril und Methyläthylketon getrennt der Einwirkung des Natriumamids auszusetzen. Die gleichzeitige Umsetzung von Acetonitril und Methyläthylketon als Gemisch im Molverhältnis 1 : 1 liefert praktisch kein Oxinitril, nur wenig destillierbares, aber viel harziges Produkt. Dagegen ist es für den Verlauf der Kondensation gleichgültig, ob man zuerst das Acetonitril oder zuerst das Methyläthylketon mit Natriumamid zur Einwirkung bringt.
In beiden Fällen entsteht die gleiche Verbindung in praktisch

gleicher Ausbeute; die Rollen von Addend und Acceptor lassen sich nicht vertauschen.

Die Struktur von β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril folgt auch aus dem IR-Spektrum.

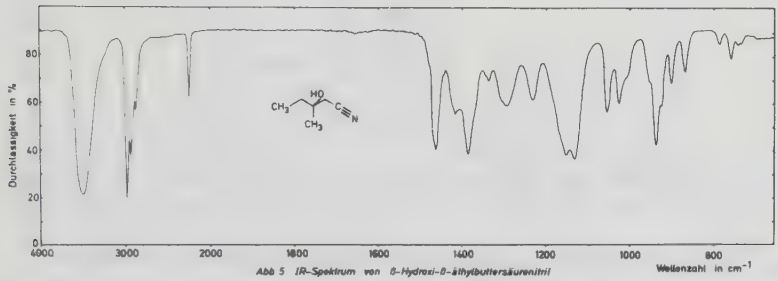


Abb 5 IR-Spektrum von β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril

Diskussion: Es fehlen die Banden von Carbonyl-, Olefin- und Aminogruppen.

3500 cm^{-1} : OH - Valenzschwingung.

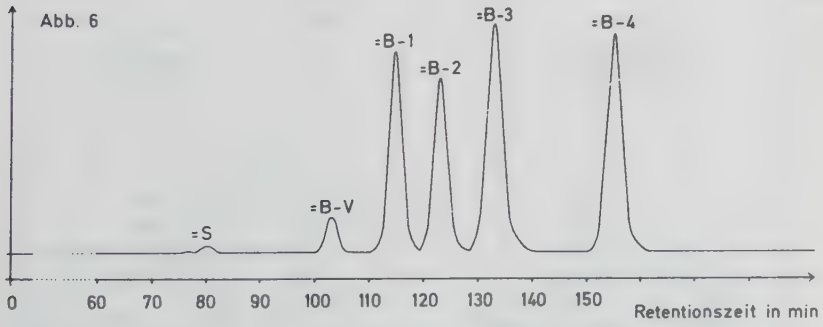
2980 und 2875 cm^{-1} : CH_3 - Valenzschwingungen.

2930 cm^{-1}: $-CH_2$ - Valenzschwingung.

1464 und 1387 cm^{-1}: Deformationsschwingung von CH_2-bzw. CH_3 Gruppe.

Weitere Banden : 1295, 1232, 1154, 1133, 1055, 1027, 935, 902, 868, 788 und 758 cm^{-1}.

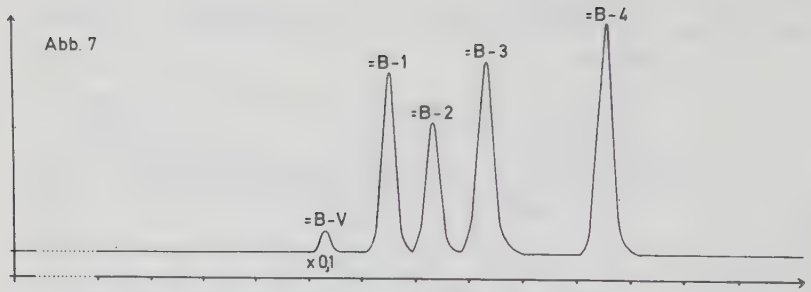
Nachstehende Gaschromatogramme sollen noch die Identität von Homomesityloxid aus der Wittig- und der Oxinitril - Synthese mit dem aus der Selbstkondensation (Abb. 2) vor Augen führen.



Säule: 10m Cu - Rohr Ø$_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,4µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus der Wittig - Synthese



Säule: 10m Cu-Rohr Ø$_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25-0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,4µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus der Oxinitril-Synthese

B)UV-Spektren von Homomesityloxid

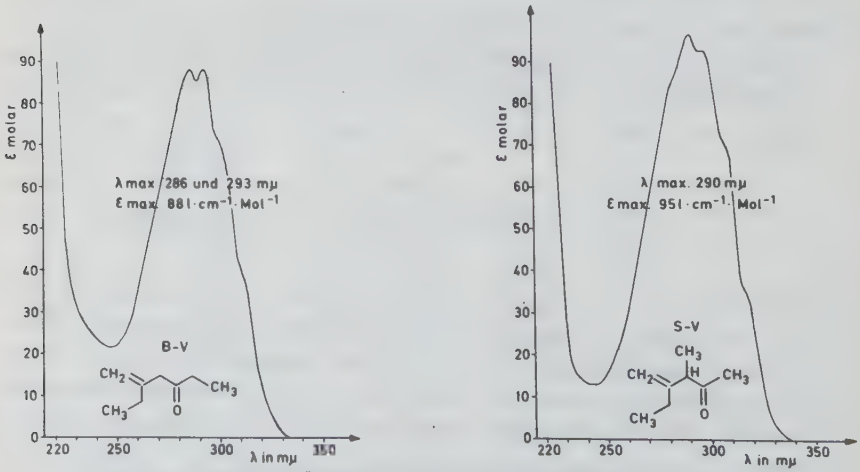


Abb. 10 UV-Spektren von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

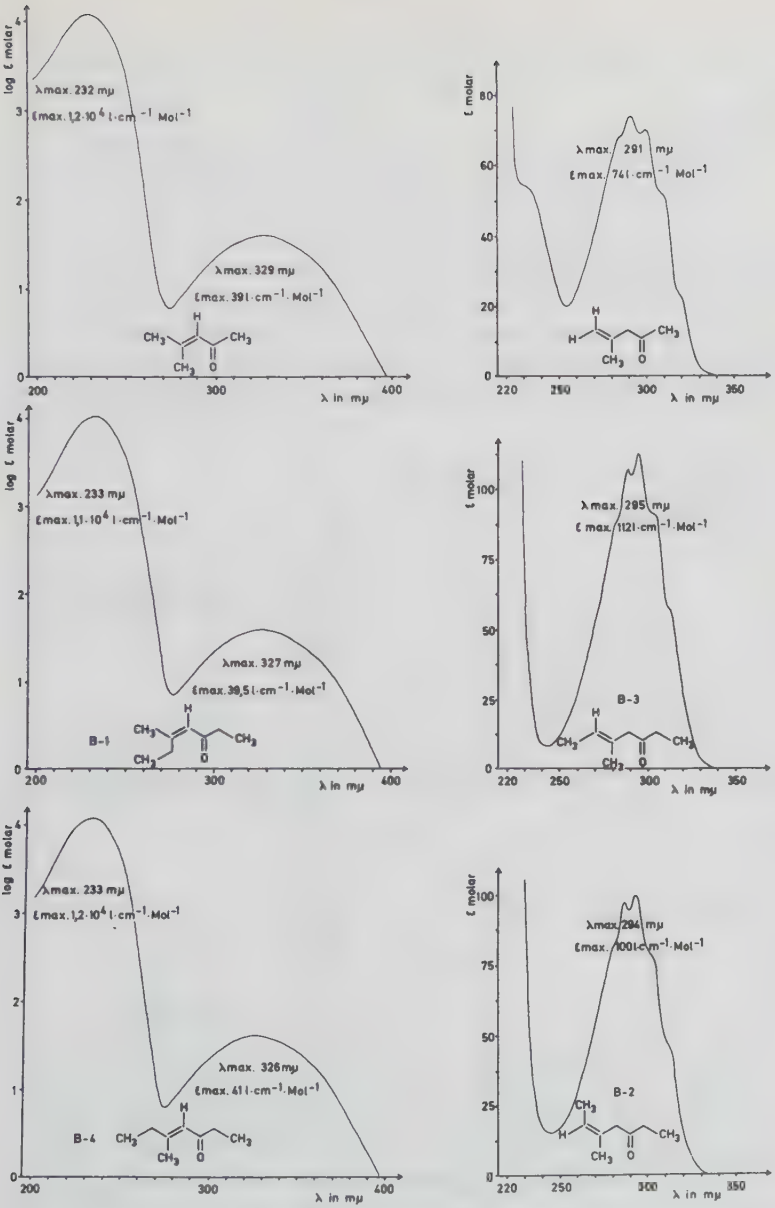


Abb. 8 UV-Spektren von Mesityloxid, Isomesityloxid, cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

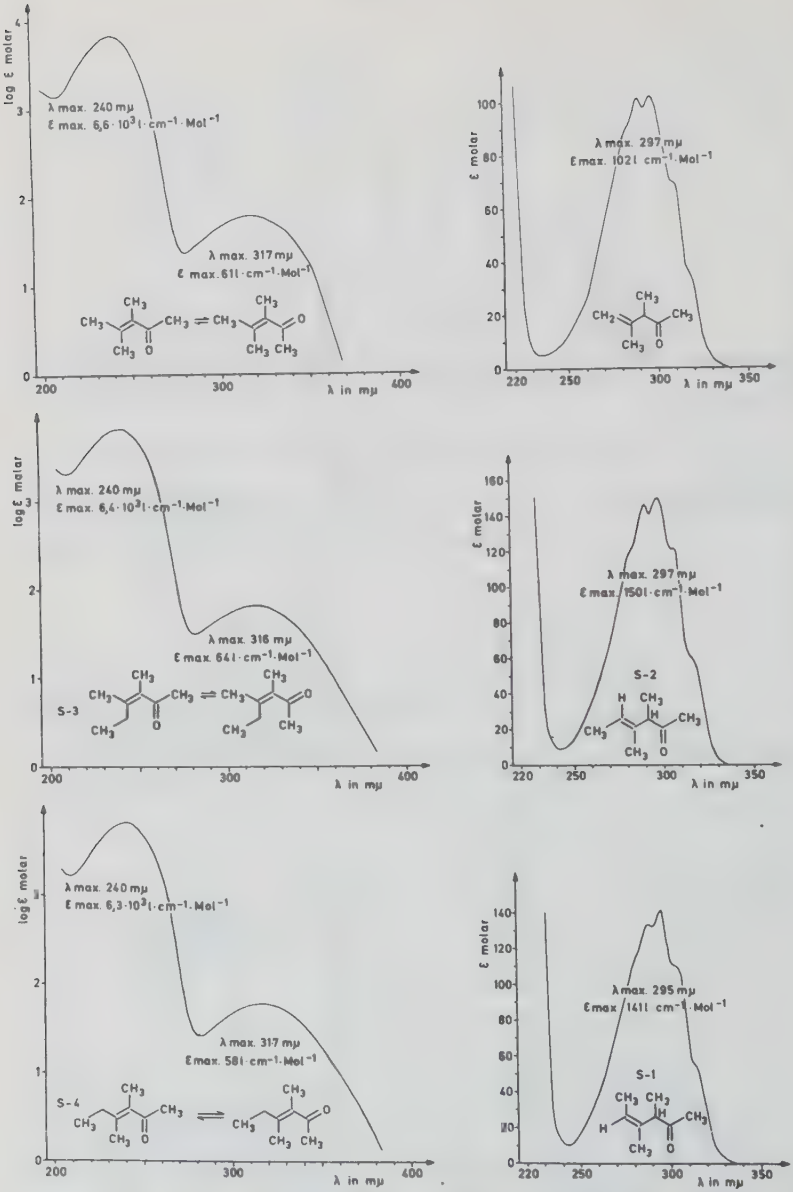


Abb. 9 UV-Spektren von α-Methylmesityloxid, α-Methylisomesityloxid, cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) und cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

Die UV-Spektren aller Homomesityloxid-Isomeren zeigen zwei Absorptionsbereiche, die schwache langwellige Carbonylvorbande und die intensive kurzwellige Olefinbande.

Das UV-Spektrum des Carbonylchromophors weist ein intensives Maximum bei 154mμ und bei 190mμ auf, daneben eine Vorbande bei 290mμ, die dem Teilchromophor des Sauerstoffatoms zugeschrieben wird. Diese Vorbande tritt bei gesättigten und ungesättigten Carbonylverbindungen auf und übertrifft, als leichter meßbar, die Hauptbanden an praktischer Bedeutung. Da isolierte Mehrfachbindungen einander kaum beeinflussen, müssen wir die Carbonylvorbande in ihrer Normallage, 290mμ, bei allen β,γ-ungesättigten Homomesityloxid-Isomeren wiederfinden. Diese Forderung ist sehr schön erfüllt:

		Maximum der Carbonylvorbande λ in mμ	ε in $l \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$
Aceton		290	
Isomesityloxid		291	74
B-2		294	100
B-3		295	112
Iso-α-methyl-mesityloxid		297 (290)	102
S-1		295	141
S-2		297 (290)	150
B-V		286 u. 293	88
S-V		290	95

Bei konjugierten Mehrfachbindungen ist durch Resonanz der ursprüngliche Charakter der Bindungen verwischt. Infolge der höheren Elektronenbeweglichkeit bedarf die Anregung geringerer Energie, die Carbonylvorbande muß daher merklich bathochrom verschoben sein, in den Bereich von 310 bis 330mμ, der vielfach in der Literatur genannt wird [50]. Die folgende Tabelle bestätigt diese Erwartung:

		Maximum der Carbonylvorbande	
		λ in mμ	ε in $l \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$
Mesityloxid		329	39
B-1		327	39,5
B-4		326	41
α-Methyl-mesityloxid		317	61
S-3		316	64
S-4		317	58

Das Absorptionsmaximum der isolierten C=C Doppelbindung liegt bei kurzen Wellenlängen, unter oder um 200mμ und ist durch Messung in Lösung nicht mehr einwandfrei zu erfassen. Isomesityloxid, B-2, B-3, α-Methylisomesityloxid, S-1, S-2, B-V und S-V absorbieren stark in diesem Bereich, das Maximum liegt sicher viel kurzwelliger als bei 230 - 240mμ, wie für konjugiert ungesättigte Ketone. Messungen in der Gasphase könnten das Spektrum im kurzwelligen Bereich vervollständigen, würden aber nur zu einer Überlagerungsbande von Olefin- und Carbonylabsorption führen.
Eindrucksvoller kommt die bathochrome Verschiebung der Olefinabsorption zum Ausdruck, die Konjugation der Doppelbindungen rückt sie in den gut meßbaren Bereich:

		Maximum der Olefinbande	
		λ in mμ	ε in $l \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$
Mesityloxid		232	$1{,}2 \cdot 10^4$
B-1		233	$1{,}1 \cdot 10^4$
B-4		233	$1{,}2 \cdot 10^4$
α-Methyl-mesityloxid		240	$6{,}6 \cdot 10^3$
S-3		240	$6{,}4 \cdot 10^3$
S-4		240	$6{,}3 \cdot 10^3$

Mit Hilfe der UV-Spektren kann man konjugiert und isoliert ungesättigte Ketone ebenso einfach, wie zuverlässig unterscheiden; hervorzuheben bleibt noch die große Ähnlichkeit in den UV-Spektren der cis-trans Isomeren, an eine Entscheidung,

welchem Isomeren die cis- und welchem die trans-Struktur zukommt, ist mit dieser Methode nicht zu denken.

Nachstehende Tabelle faßt unsere bisher gewonnene Erkenntnis zusammen:

cis-trans Isomerenpaar	Kettenlänge	Doppelbindungen
B-1 und B-4	C_7	konjugiert
B-2 und B-3	C_7	isoliert
S-1 und S-2	C_6	isoliert
S-3 und S-4	C_6	konjugiert
B-V	C_7	isoliert
S-V	C_6	isoliert

C) IR-Spektren von Homomesityloxid

Die IR-Spektren aller Homomesityloxid-Isomeren offenbaren deutliche, wenn auch nicht in allen Einzelheiten deutbare Unterschiede. So gewinnt man durch sie kaum eine wesentlich weitergehende Information als mit Hilfe der UV-Spektren, deren Ergebnisse dafür überzeugend bestätigt werden.

Die Konjugation äußert sich im IR-, wie im UV-Spektrum, durch eine bathochrome Verschiebung der Banden von C=O und C=C Doppelbindung. Die dekonjugierten Ketone zeigen beide Banden mit

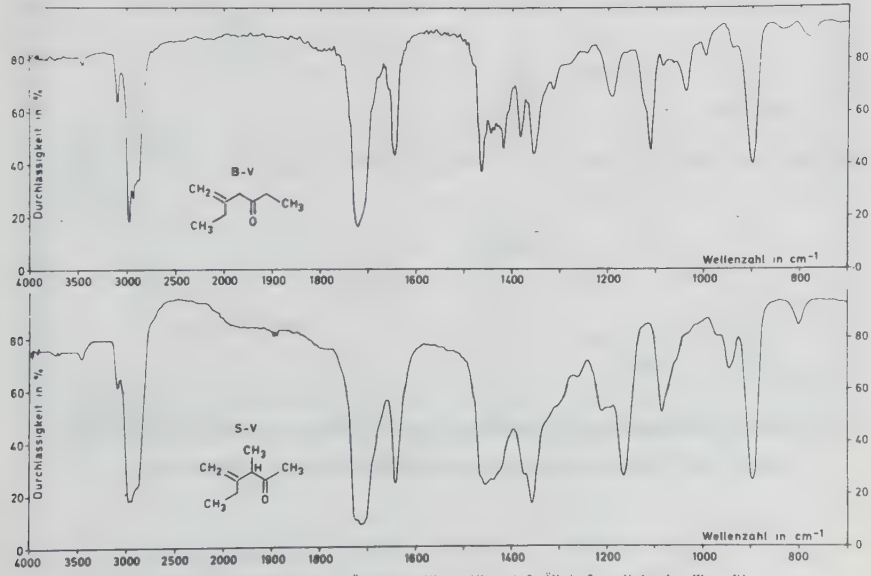


Abb. 13 IR-Spektren von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

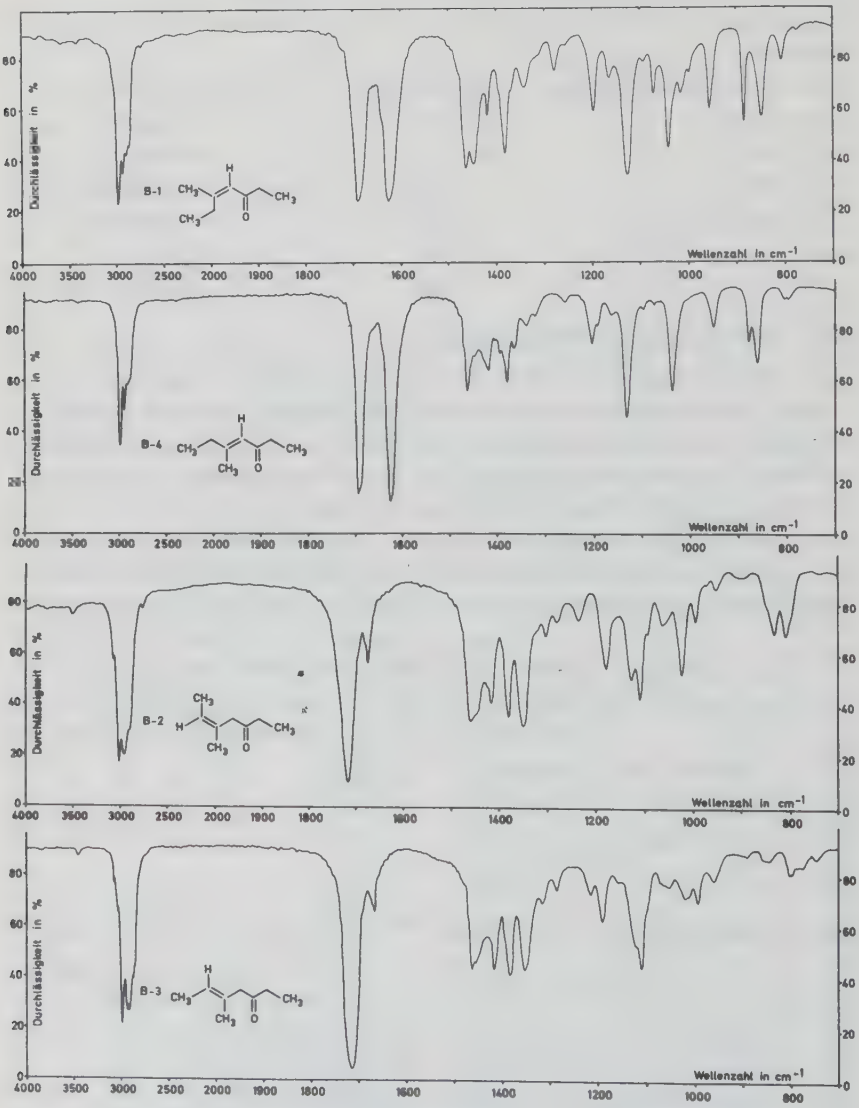


Abb. 11 IR-Spektren der cis-trans Isomeren von 3-Methylhepten-(3)-on-(5) und 3-Methylhepten-(2)-on-(5)

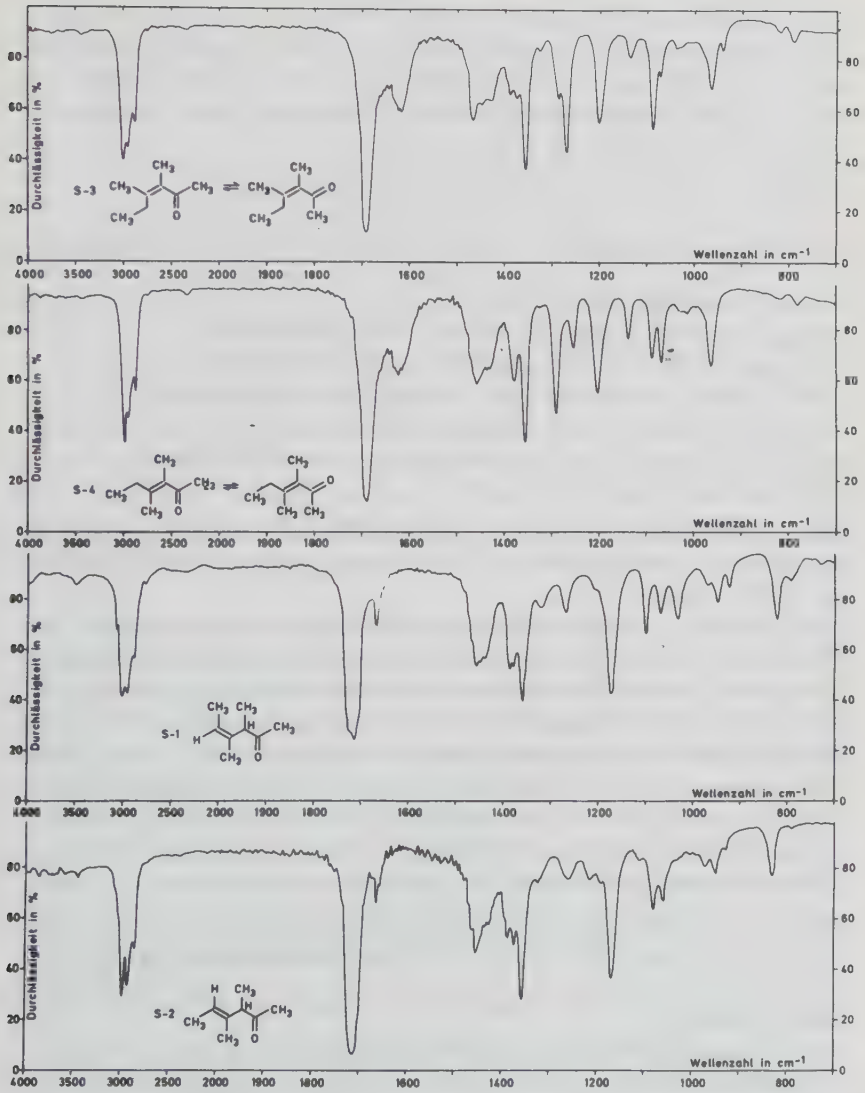


Abb. 12 IR-Spektren der cis-trans Isomeren von 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) und 3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

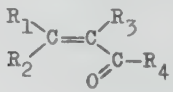
der gleichen Wellenzahl wie Verbindungen, die nur eine der beiden funktionellen Gruppen beinhalten.
In der Bandentabelle am Ende dieses Abschnitts sind die Wellenzahlen der C=O und C=C Valenzschwingung unterstrichen, ihre charakteristischen Merkmale seien im folgenden hervorgehoben.

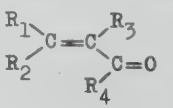
Konjugiert ungesättigte Ketone:
$\nu_{(C=O)}$: 1691 ± 2 cm^{-1} (Methyl- und Äthylketone)
$\nu_{(C=C)}$: 1621 ± 5 cm^{-1} (kettenständige Doppelbindung)
Substanzen: Mesityloxid, α-Methylmesityloxid, B-1, B-4, S-3, S-4.

Isoliert ungesättigte Ketone:
$\nu_{(C=O)}$: 1716 ± 3 cm^{-1} (Methyl- und Äthylketone)
$\nu_{(C=C)}$: 1647 ± 3 cm^{-1} (endständige Doppelbindung)
Substanzen: Isomesityloxid, α-Methylisomesityloxid, B-V, S-V.
$\nu_{(C=O)}$: 1716 ± 3 cm^{-1} (Methyl- und Äthylketone)
$\nu_{(C=C)}$: 1668 ± 4 cm^{-1} (kettenständige Doppelbindung)
Substanzen: B-2, B-3, S-1, S-2.

Neben konjugiert und isoliert ungesättigten Ketonen unterscheiden sich im IR-Spektrum auch solche mit end- und kettenständiger C=C Doppelbindung.
Die bathochrome Verschiebung der Olefinvalenzschwingung ist mit 47 ± 9 cm^{-1}, sofern die C=C Doppelbindung in der Kette wandert, wesentlich größer als bei der Carbonylvalenzschwingung mit 25 ± 5 cm^{-1}. Durch die Konjugation wird die weniger polare C=C Doppelbindung stärker polarisiert als die an sich schon polare Carbonylgruppe. Wandert die C=C Doppelbindung vom Kettenende in die Kette, dann erfährt sie durch die Konjugation nur eine bathochrome Verschiebung von 26 ± 8 cm^{-1}. Die Gruppierung $H_2C{=}C<$ verrät sich außerdem durch eine charakteristische Bande bei 3100cm^{-1}.

Besonders aufschlußreich für die Konformationsanalyse α,β-ungesättigter Ketone sind absolute Intensitätsmessungen der C=C- und C=O Banden im IR-Spektrum, die R. Mecke und K. Noack [51] vorgenommen haben.
Damit glauben die Autoren den Beweis erbracht zu haben, "daß - entgegen der Ansicht von Braude - konjugiert ungesättigte Ketone s-cis Konstellation besitzen, wenn eine ebene s-trans Form wegen sterischer Hinderung unmöglich ist."


s-cis Form


s-trans Form

Damit sind die Verhältnisse aber zu einfach gesehen, entsteht doch der Eindruck, als wäre eine ebene s-cis Form sterisch unbehindert. Sicher leiden bei Mesityloxid, α-Methylmesityloxid und Homomesityloxid beide ebenen Anordnungen an sterischer Hinderung. Sie nämlich vermindert die Resonanzenergie der konjugierten Ketone und wird so zu einer der treibenden Kräfte für die Verschiebung der C=C Doppelbindung im Rahmen eines Tautomerengleichgewichts. Der Unterschied in der sterischen Behinderung beider Konformeren ist gradueller, nicht grundsätzlicher Art und von den Substituenten abhängig.

Die sehr intensive Olefinbande bei 1624 ± 2 cm^{-1} in Mesityloxid, cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) wird als Kennzeichen s-cis konjugiert ungesättigter Ketone gewertet und läßt die Ergebnisse von R. Mecke und K. Noack [51] nicht bezweifeln. Vergleicht man jedoch die viel schwächere Olefinabsorption von α-Methylmesityloxid, cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) bei 1620 ± 3 cm^{-1}, durch die sich s-trans Konstellation auszeichnet [52], so fällt es schwer, der Ausschließlichkeit zu folgen, mit der R. Mecke und K. Noack [51] auch hier s-cis Konstellation fordern.

Ist dafür allein die am α-Kohlenstoffatom hinzutretende Methylgruppe verantwortlich oder liegen s-cis- und s-trans-Form, frei drehbar ineinander übergehend, nebeneinander vor oder dominiert, der großen sterischen Hinderung wegen, eine nicht ebene (verdrehte) Konformation, die zwischen s-cis und s-trans vermitteln würde,—das alles sind Fragen, die mit den bisher eingesetzten Methoden nicht eindeutig zu beantworten sind.

Mit beiden Konformeren zu rechnen dürfte der Wirklichkeit näher kommen. Dafür sprechen außer den IR-Spektren auch die NMR-Spektren und die Betrachtung von Molekülmodellen, die für die Abschätzung der sterischen Hinderung eine ungefähre Orientierung geben können.

Leider fehlen bei R. Mecke und K. Noack [51] Angaben über die Reinheit der untersuchten Verbindungen, die Gewinnung von 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) durch spezifische saure Selbstkondensation von Methyläthylketon läßt Verunreinigung mit 3-Methylhepten-(3)-on-(5) befürchten. Eine Spezifität saurer Kondensation konnten wir nicht beobachten. Die Frage nach der Reinheit wird entscheidend, denn die genannte, mögliche Verunreinigung besitzt sicher s-cis Konformation und würde so das Bild von s-trans Konformation des Hauptprodukts verwischen.

Absorptionsbanden der Homomesityloxid-Isomeren in cm^{-1}.

B-1 : cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

2987 2947 2920 2885 1692 1626 1463 1447 1417 1379
1341 1275 1254 1198 1167 1128 1095 1073 1043 1015
997 955 883 848 807 774

B-4 : trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

2973 2937 2880 1692 1625 1459 1416 1377 1362 1337
1317 1255 1202 1191 1165 1130 1095 1072 1035 948
875 858 802 792

S-3 : cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)

2980 2940 2880 1689 1618 1467 1385 1372 1355 1325
1283 1268 1203 1138 1089 1073 1038 966 942 822
792

S-4 : trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)

2975 2940 2880 1691 1623 1459 1375 1353 1286 1251
1203 1140 1088 1069 1017 963 825 786

B-2 : trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

3425 3040 2985 2947 2930 2745 1716 1672 1460 1415
1379 1351 1302 1276 1233 1182 1130 1111 1096 1065
1026 996 954 834 811 740

B-3 : cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

3420 3035 2985 2945 2925 2888 2870 1714 1670 1461
1454 1414 1380 1351 1314 1282 1215 1192 1122 1112
1053 1018 992 960 889 844 802 797 776 746

S-1 : trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

3415 3030 2975 2933 2870 2740 1717 1664 1457 1448
1436 1379 1372 1354 1318 1262 1173 1098 1073 1033
970 947 922 822 792

S-2 : cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

3420 2985 2935 2880 1718 1665 1458 1387 1373 1356
1261 1216 1170 1113 1083 1061 1004 974 951 930
832 790

B-V : 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)

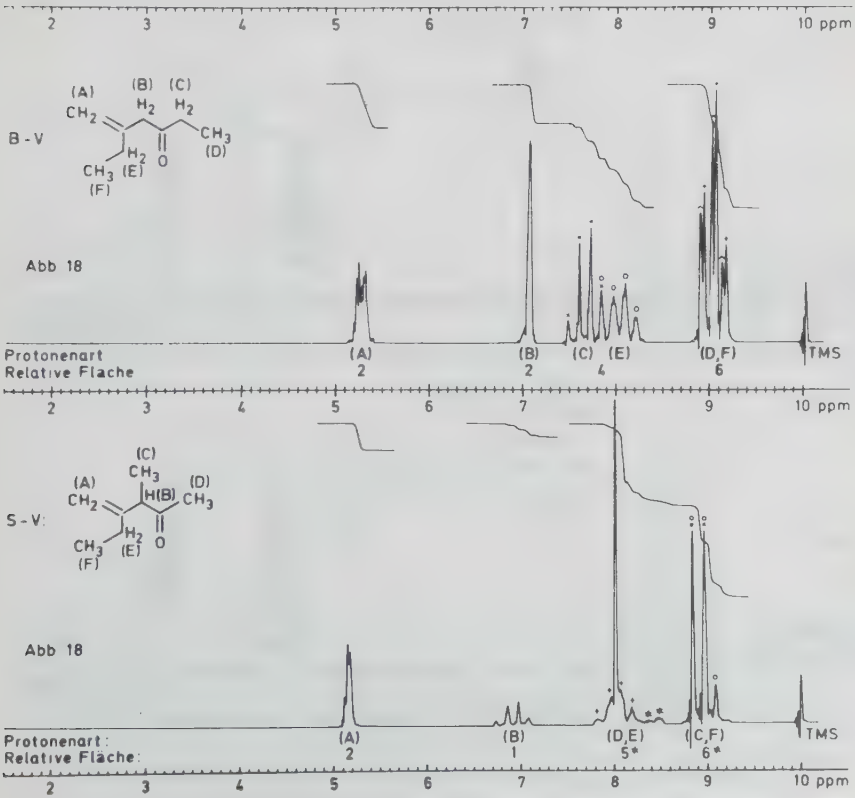
3100 2985 2950 2900 1719 1650 1465 1442 1417 1380
1354 1314 1250 1193 1112 1075 1038 997 941 898
840 790 780

S-V : 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

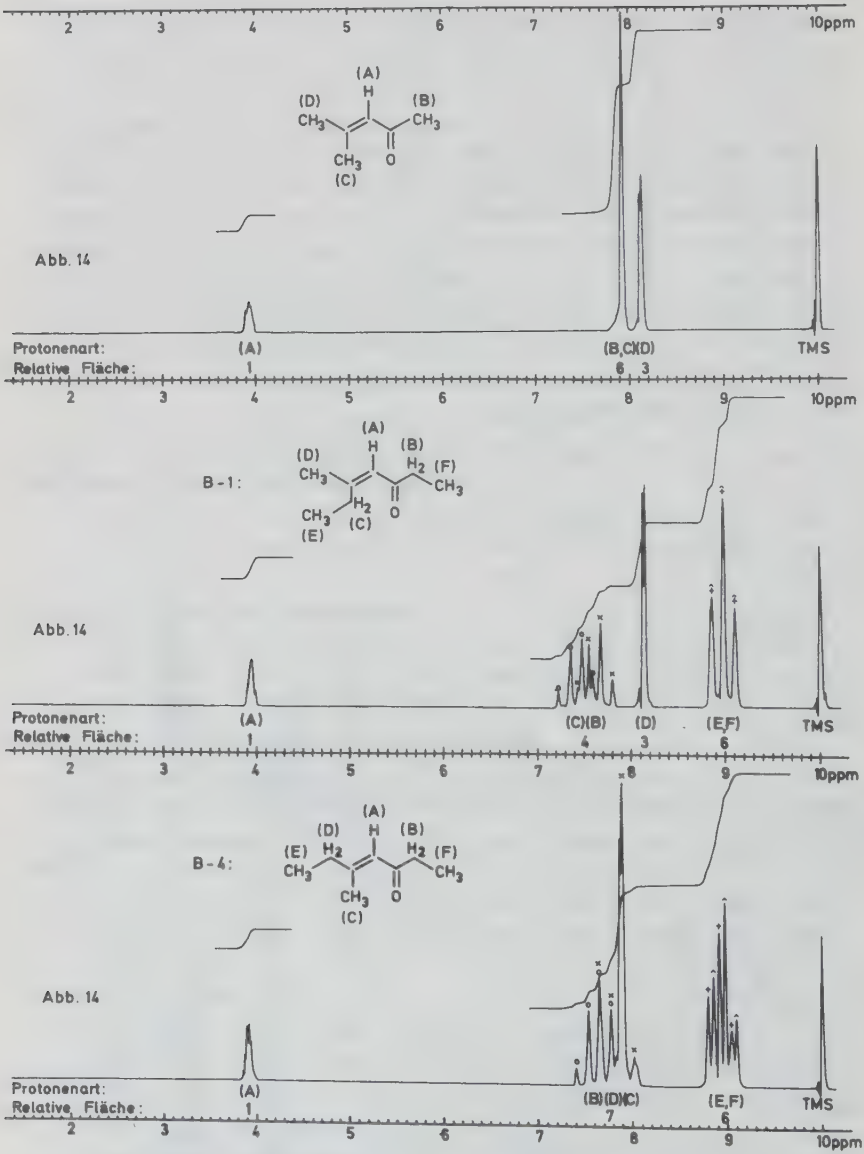
3100 2975 2950 2880 1712 1642 1454 1436 1375 1357
1262 1211 1166 1087 961 948 896 805

D)NMR-Spektren von Homomesityloxid

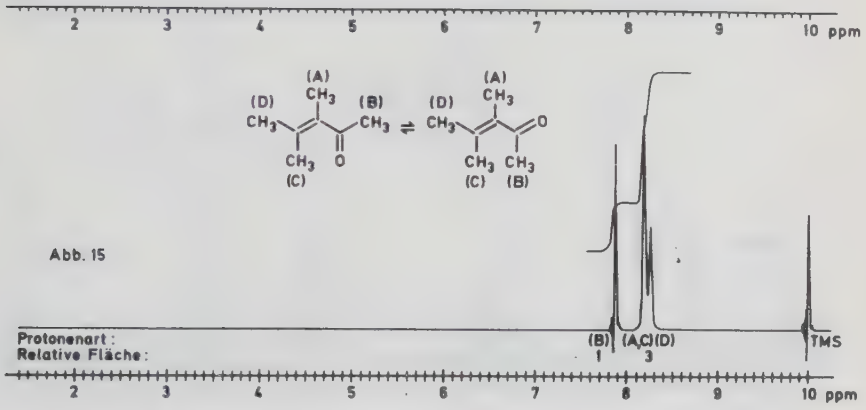
Vorbemerkung: Die Deutung der NMR-Spektren der Homomesityloxid-Isomeren erleichtert sich entscheidend durch den Vergleich mit Mesityloxid, α-Methylmesityloxid, Isomesityloxid und α-Methylisomesityloxid, deren Spektren ich U. Dutt verdanke und mit abbilde, um die Möglichkeit zur eigenen Urteilsbildung zu geben. In den Tabellen der NMR-Banden sind mit der Vergleichssubstanz übereinstimmende Werte doppelt und die beiden Isomeren gemeinsamen Werte einfach unterstrichen. Weiter bedeuten S : Singulett, D : Dublett, T : Triplett, Q : Quadruplett und M : Multiplett; die darunterstehenden Zahlen geben die relative Intensität der Signale an. Zu einem Multiplett zusammengehörige Einzelsignale sind bei Überlagerung mit anderen Banden durch die Zeichen x , o , ^ oder + hervorgehoben.

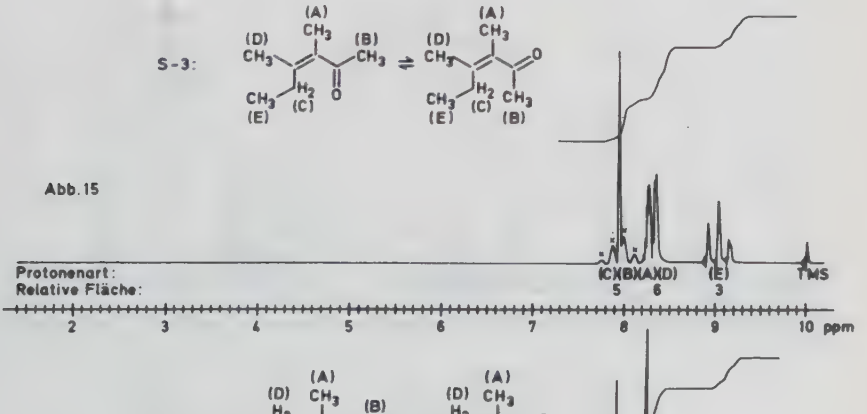


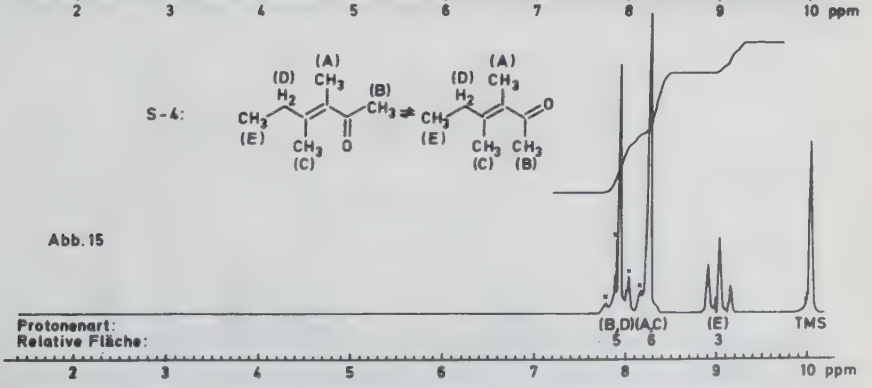
NMR-Spektren von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)



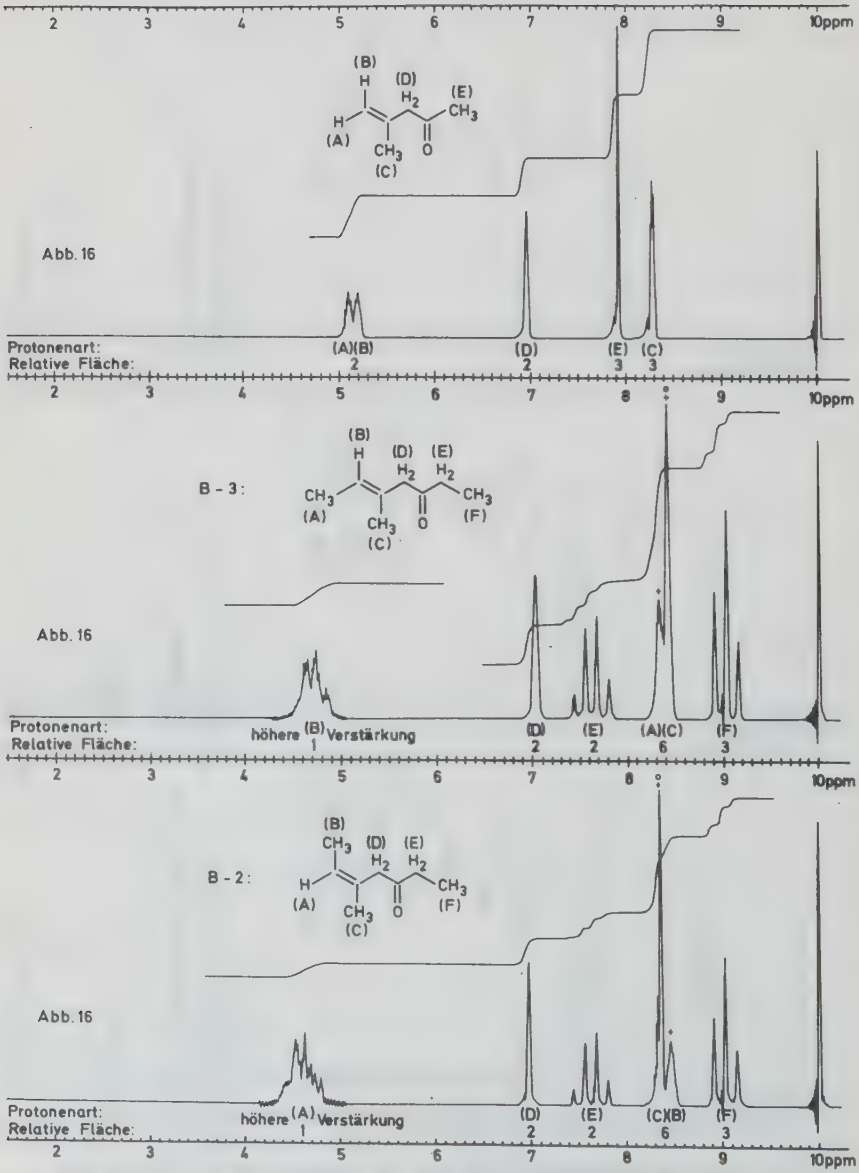
NMR - Spektren von Mesityloxid, cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)



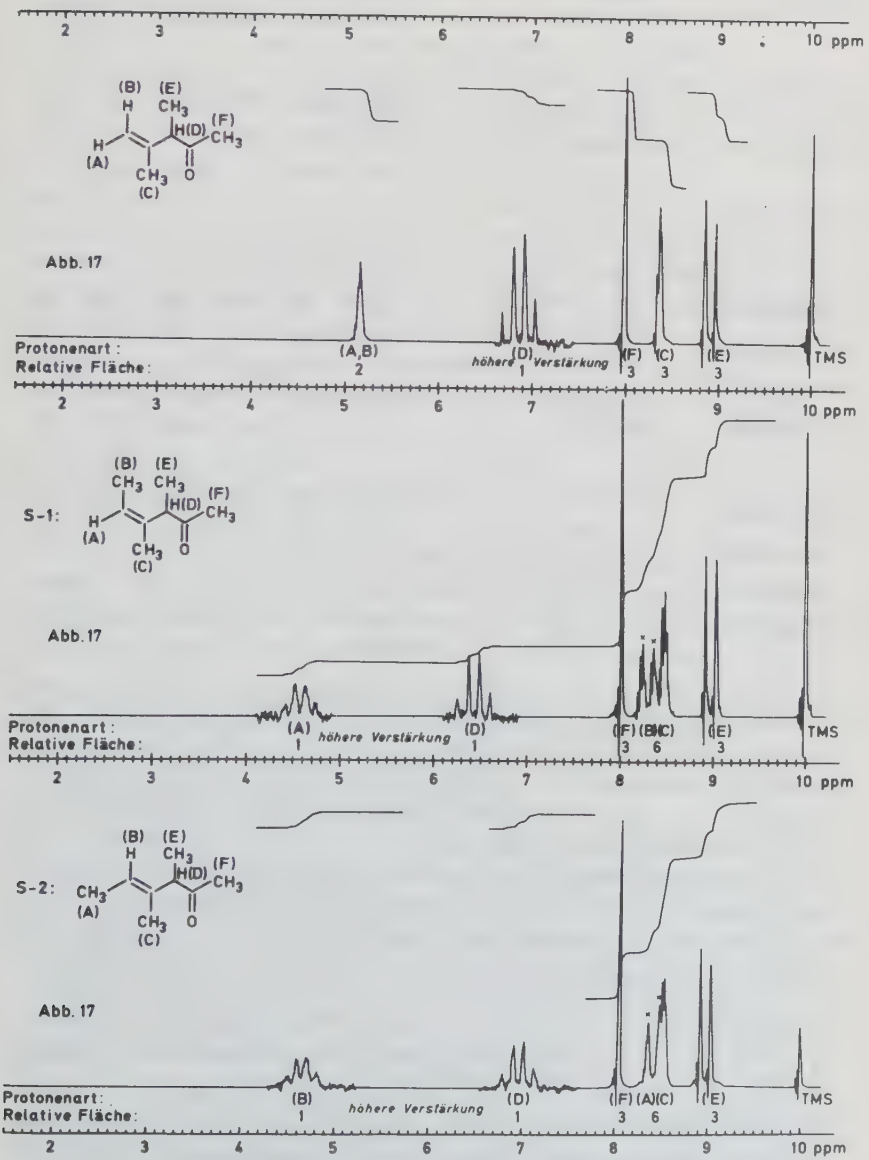




NMR-Spektren von α-Methylmesityloxid, cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)

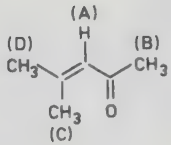
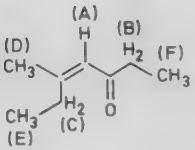
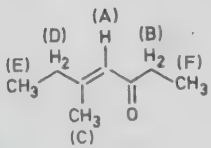


NMR - Spektren von Isomesityloxid, cis- und trans - 3-Methylhepten-(2)-on-(5)



NMR-Spektren von α-Methylisomesityloxid, cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

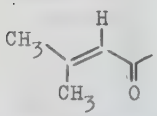
NMR-Spektren von Mesityloxid, den Substanzen B-1 und B-4

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)	(D)	(E,F)
Mesityloxid		3,92	7,88	7,90	8,13	
		M	S(?)	D(?)	D	
		1		6	3	
Homomesityloxid aus alkalischer Kondensation 1. Hauptpeak		3,95	7,62	7,42	8,13	8,98	8,98
		M(?)	Q	Q	D	T	T
		1		4	3	6	
Homomesityloxid aus alkalischer Kondensation 4. Hauptpeak		3,92	7,59	7,87	7,84	8,92	8,97
		M	Q	D	Q	T	T
		1		7		6	

zu Abb. 14

Alle drei Verbindungen besitzen ein Vinylproton (A), dessen Signal bei 3,92 bis 3,95τ erscheint und mit 1 bis 1,5 Hz Kopplungskonstante aufgespalten, als Multiplett gerade noch erkennbar ist. Daneben zeigt jedes der beiden Homomesityloxid-Isomeren noch ein Signal mit Mesityloxid gemeinsam.

Die anisotrope Abschirmung der Carbonylgruppe - auf Grund paramagnetischer Ströme am Kohlenstoff und Sauerstoff - verstärkt das Feld nahe und in der Ebene der Doppelbindung und verschiebt das Signal dort liegender Protonen nach niedrigeren τ Werten [53].



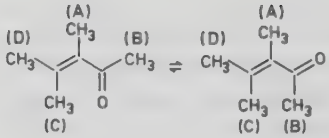
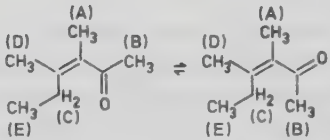
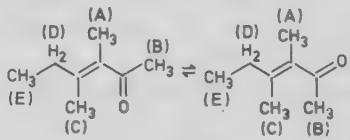
Daher geben die Methylgruppen am β-Kohlenstoffatom eines s-cis konjugierten Systems charakteristische Dubletts:

In cis Stellung zur Carbonylgruppe 7,90τ [(C) bei Mesityloxid]
In trans Stellung zur Carbonylgruppe 8,13τ [(D) bei Mesityloxid]
L. M. Jackman [54] gibt für die Differenz der τ Werte 0,25 an;

unsere Werte von 0,23 bei Mesityloxid und 0,26 bei den Substanzen B-1 und B-4 stimmen damit gut überein.
Mit Hilfe dieser Methylgruppensignale kann man cis- und trans Verbindung eindeutig unterscheiden und kommt, die früheren Ergebnisse mit eingeschlossen, zu folgender Zuordnung.
Das Dublett 7,87τ (C) gibt die Substanz B-4 als trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) zu erkennen; das Dublett 8,13τ (D) weist die Substanz B-1 als cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) aus, die Kopplungskonstanten betragen etwa 1,5 Hz.
Auch die anderen Signale stützen diese Struktur. Beiden Isomeren sind drei Protonenarten und deren Signale gemeinsam, die Methylengruppe (B) als Quadruplett und die Methylgruppen (E) und (F) als Tripletts, alle mit der Kopplungskonstante 7,5 Hz. Jede der drei Verbindungen besitzt eine individuelle Protonenart, die sich in keiner der beiden anderen wiederfindet.
Bei Mesityloxid die Methylgruppe (B) mit 7,88τ als Singulett.
Bei cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) die Methylengruppe (C) mit 7,42τ als Quadruplett.
Bei trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) die Methylengruppe (D) mit 7,84τ als Quadruplett.
Die beiden letzten τWerte zeigen, daß auch das Signal der Methylengruppe in cis Stellung zur Carbonylgruppe eine starke paramagnetische Verschiebung erfährt, mit 0,42τ ist die Differenz noch wesentlich größer als bei der Methylgruppe mit 0,25τ.

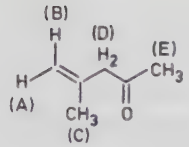
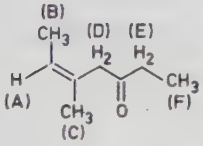
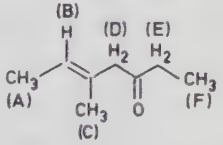
NMR-Spektren von α-Methylmesityloxid, den Substanzen S-3 und S-4
(s. S. 29, Abb. 15 und S. 34 die Tabelle zu Abb. 15)

Alle drei Verbindungen sind tetrasubstituierte Äthylenderivate, Vinylprotonen und deren Signale fehlen.
Mit α-Methylmesityloxid haben diese beiden Homomesityloxid-Isomeren zwei Signale gemeinsam, das der Methylgruppen (A) und (B). Auch bei diesen konjugiert ungesättigten Ketonen ist das Signal der Methylgruppe am β-Kohlenstoffatom in cis Stellung zur Carbonylgruppe nach tieferem Feld verschoben als in der trans Stellung. So erkennt man S-4 am Methylgruppensignal (C) 8,23τ als trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) und S-3 am Methylgruppensignal (D) 8,34τ als cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5).
Die deutlich geringere Differenz von 0,11τ in den charakteristischen Signalen von 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5), verglichen mit 0,25τ bei 3-Methylhepten-(3)-on-(5) wird verständlich, bedenkt man die s-cis Konformation von cis- und trans-3-Methylhepten-

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)	(D)	(E)
α-Methylmesityloxid		8,19	7,88	8,19	8,26	
		S	S	S	S	
		A+C+D:9	3	A+C+D:9		
Homomesityloxid charakteristisch für saure Kondensation 3. Hauptpeak		8,25	7,92	7,92	8,34	9,02
		M	S	Q	M	T
		A+D:6		5	A+D:6	3
Homomesityloxid charakteristisch für saure Kondensation 4. Hauptpeak		8,23	7,91	8,23	7,95	9,01
		S(?)	S	S(?)	Q	T
		A+C:6	B+D:5	A+C:6	B+D:5	3

zu Abb. 15

(3)-on-(5), während bei cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) s-trans Anordnung wahrscheinlich mitbeteiligt ist.
Die Behauptung von R. Mecke und K. Noack [51], daß sterisch behinderte α,β-ungesättigte Ketone nur in s-cis Konformation vorlägen, wird damit auch durch die NMR-Spektren in Frage gestellt. Genauso strittig erscheint reine s-cis Konformation für α-Methylmesityloxid, mit 0,07τ ist hier die Differenz der Methylgruppensignale am β-Kohlenstoffatom noch kleiner.
Da die bislang besprochenen Signale Singuletts oder nur wenig aufgespaltene Multipletts darstellen, fallen die der Äthylgruppe in cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) als Tripletts und Quadrupletts mit 7 Hz Kopplungskonstante besonders ins Auge. Überraschend findet sich das Quadruplett der Methylengruppe (C) in cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) mit 7,92τ kaum bei tieferem Feld als im trans Isomeren mit (D) : 7,95τ.
cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) scheint s-cis Konformation mehr zu meiden als trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5).

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Isomesityloxid		5,09	5,17	8,25	6,87	7,87	
		M	M	M	S	S	
			2	3	2	3	
Homomesityloxid aus alkalischer Kondensation 2. Hauptpeak		4,62	8,42	8,36	6,98	7,62	9,04
		2M	D	M	S	Q	T
		1	6		2	2	3
Homomesityloxid aus alkalischer Kondensation 3. Hauptpeak		8,38	4,68	8,41	7,02	7,61	9,03
		D	2M	M(?)	S	Q	T
		A+C:6	1	A+C:6	2	2	3

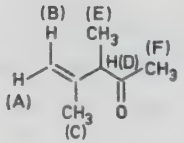
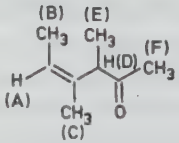
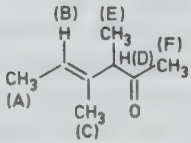
zu Abb. 16

NMR-Spektren von Isomesityloxid, den Substanzen B-2 und B-3

Die große Ähnlichkeit in den NMR-Spektren der homologen Verbindungen verschwindet, wenn die Konjugation aufgehoben wird und damit der Zwang zu einer ± planaren Anordnung entfällt. Durch die Dekonjugierung gewinnt das Molekül an freier Drehbarkeit und kann, sterischer Hinderung ausweichend, optimale Konformationen wählen. Substitution an einem solchen beweglichen System verändert die Molekülarchitektur und damit die Lage der NMR-Banden viel mehr als bei einem starren konjugierten System. Auffällig gleichen sich die NMR-Spektren von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5). Das Vinylproton erscheint als Quadruplett, das noch eine Feinaufspaltung erfährt, (A) in B-2 und (B) in B-3. Das Triplett und Quadruplett der Äthylgruppe (E) und (F) mit 7,5 Hz Kopplungskonstante findet sich in beiden Isomeren an praktisch gleicher Stelle.
Geringe Unterschiede ergeben sich in den τ Werten der Methylengruppe zwischen den Doppelbindungen und bei den Methylgruppen an der C=C Doppelbindung.

Auf Grund der Multiplizität, die eine erscheint als Dublett mit 6 Hz Kopplungskonstante, die andere als Singulett, kann man sie eindeutig festlegen.
Weniger eindeutig lassen sich cis- und trans Form ansprechen; eine Entscheidung ohne weitergehende Erfahrung an Hand der NMR-Spektren ähnlicher Verbindungen wird stets Mißtrauen erwecken und muß daher noch dahingestellt bleiben.
Durch ihr sehr unterschiedliches reaktives Verhalten bei den Umlagerungsreaktionen (S. 58) geben sie sich weit besser begründbar zu erkennen, B-2 als trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und B-3 als cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5).

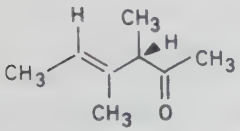
NMR-Spektren von α-Methylisomesityloxid, den Substanzen S-1 und S-2

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
α-Methyliso-mesityloxid		5,14		8,35	6,86	8,90	7,97
		M		M	Q	D	S
		2		3	1	3	3
Homomesityloxid charakteristisch für saure Kondensation 1. Hauptpeak		4,57	8,30	8,47	6,43	8,97	8,01
		Q	D	M	Q	D	S
		1	6		1	3	3
Homomesityloxid charakteristisch für saure Kondensation 2. Hauptpeak		8,43	4,66	8,53	6,98	8,98	8,05
		D	Q	M	Q	D	S
		A+C:6	1	A+C:6	1	3	3

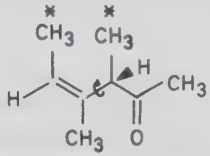
zu Abb. 17

War die große Ähnlichkeit das augenfälligste Merkmal der NMR-Spektren von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5), so sind es bei 3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) die bedeutenden Unterschiede in den Spektren der cis- trans Isomeren.

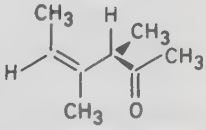
Betrachtet man die Dreiding-Modelle dieser vier Verbindungen, so lassen sich bei cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) die gleichen Konformeren ohne wesentlich verschiedene sterische Hinderung realisieren. Hingegen kann cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) die Konformation 1 unbehindert einnehmen, die für das trans Isomere ungünstig erscheint, da die bezeichneten Methylgruppen (*) einander sehr nahe kommen 2. trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) wird daher diese Methylgruppen kaum in der Ebene der C=C Doppelbindung anordnen, sondern durch die angedeutete Drehung dem Wasserstoff diese Position anweisen und der Methylgruppe den freien Raum oberhalb oder unterhalb der Doppelbindungsebene zukommen lassen 3.



1



2

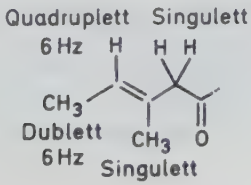


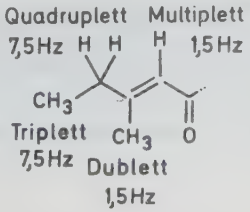
3

Das besagte Wasserstoffatom, das unverwechselbar als Quadruplett erscheint, erfährt daher sehr unterschiedliche Abschirmung. In der trans Verbindung 3 liegt es im Zeitmittel der Ebene der Carbonylgruppe näher und sein Signal bei niedrigerem τ Wert (D):6,43 als in der cis Verbindung 1 mit (D) : 6,98τ.

Für das Vinylproton ergibt sich kein großer Unterschied in den τWerten der cis-trans Isomeren (A) in S-1 : 4,57τ und (B) in S-2: 4,66τ; das zu erwartende Quadruplett ist bei cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) schöner ausgeprägt als bei cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5).

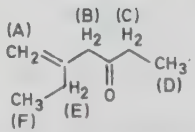
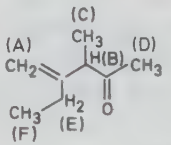
Das Vinylproton der dekonjugierten Verbindungen cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) ist ganz anderer Art als das der konjugierten Verbingungen cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5).





Außer der chemischen Verschiebung kennzeichnen auch Multiplizität und Kopplungskonstanten, die sich in der letzten Skizze finden, diesen Unterschied.
Weiter, wenn auch nicht so deutlich unterscheiden sich cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) in den NMR-Banden der Methylgruppen an der C=C Doppelbindung; die eine bildet ein Dublett (6 Hz) mit Multiplettfeinstruktur, die andere ein Multiplett (1,5 Hz). Die weiteren Signale, das Singulett der Methylgruppe an der Carbonylfunktion und das Dublett der Methylgruppe (7 Hz) am Kohlenstoffatom zwischen den beiden Doppelbindungen stimmen bei cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) überein und liegen auch nahe den entsprechenden Signalen von α-Methylisomesityloxid.

NMR-Spektren der Substanzen B-V und S-V

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Homomesityloxid aus alkalischer Kondensation Vorpeak-Substanz		5,26	7,03	7,64	9,00 oder 9,03	8,02	9,03 oder 9,00
		2M	S(?)	Q	T	Q(M?)	T
		2	2	C+E:4	D+F:6	C+E:4	D+F:6
Homomesityloxid charakteristisch für saure Kondensation Vorpeak-Substanz		5,16	6,91	8,88	8,00	8,00	8,95
		M	Q	D	S	Q	T
		2	1	C+F:6*		5*	C+F:6*

zu Abb.18

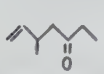
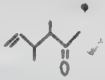
Die NMR-Spektren erhellen sehr schön die Struktur der beiden Vorpeak-Substanzen; eine Exomethylengruppe als wichtigstes Strukturelement ist ihnen gemeinsam, wofür das Multiplett bei etwa 5,2τ bürgt.
Hinzu kommen bei B-V ein Singulett mit 7,03τ, das von der Methylengruppe (B) zwischen den beiden Doppelbindungen stammt und die charakteristischen Signale zweier Äthylgruppen (C, D, E, F), die als Tripletts und Quadrupletts mit 7 Hz Kopplungskonstante aufspalten. S-V besitzt mit Sicherheit ein Proton (B) an einem tertiären Kohlenstoffatom, dessen Signal 6,91τ durch eine Methyl-

gruppe (C) zu einem Quadruplett aufgespalten wird, das der Methylgruppe selbst erscheint als Dublett mit der gleichen Kopplungskonstante von 7 Hz. Charakteristisch für S-V ist noch das Signal der Methylgruppe (D) an der Carbonylfunktion, das sich bei 8,00τ an gewohnter Stelle findet.

Wie die NMR-Spektren, neben ihrer Hilfe bei der Konstitutionsaufklärung, auch die Reinheit der untersuchten Homomesityloxid-Isomeren dokumentieren, so bringen sie auch die mangelnde Reinheit der Substanz S-V an den Tag. Betrachtet man die Integration des NMR-Spektrums von S-V, dann sind mit Intensität 2 die beiden Vinylprotonen (A), mit Intensität 1 das Proton (B) am tertiären Kohlenstoffatom und noch 12 weitere Protonen zu erkennen. Die postulierte Struktur führt aber zur Summenformel $C_8H_{14}O$, es dürften also nur 11 weitere Protonen vorhanden sein. Dennoch sind die NMR-Spektren ein Argument von hoher Beweiskraft für die formulierte Struktur, denn nach dem Gaschromatogramm (Abb. 43 S.89) ist S-V 96 prozentig, mit 2,3% S-1 und 1,7% unbekannter Substanzen verunreinigt. Zwei typische Banden, die von diesen Verunreinigungen herrühren, sind mit * in Abb. 18 und der dazugehörigen Tabelle hervorgehoben; auch die Signale (D, E) und (C, F) von S-V dürften mit solchen kleinen Banden überlagert sein.

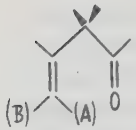
Die Integration erfaßt natürlich auch die Signale der Verunreinigungen, wodurch die Intensität von (D, E) und (C, F) zu groß, 12 statt 11 wird. Die als Standard gewählte Bande der beiden Vinylprotonen (A) ist frei von einer Überlagerungsbande. Triplett (F) und Quadruplett (E) der Äthylgruppe in S-V können aber aus den überlagernden Banden entwirrt werden.

Ganz sicher scheiden zwei mögliche Strukturen aus:

 ≠ B-V und  ≠ S-V

Jede dieser beiden auszuschließenden Strukturen besitzt 3 Vinylprotonen und trägt eine Äthylgruppe weniger als B-V und S-V, ihre NMR-Spektren würden ganz anders aussehen als die von B-V und S-V.

Damit ist die theoretisch wichtige Tatsache bewiesen, daß die Dekonjugierung von Homomesityloxid die α,β-ständige Doppelbin- in β,γ-Stellung aber keinesfalls in γ,δ-Stellung verschiebt.



Nach den NMR-Spektren aller dekonjugierten Ketone kommt eine Konformation mit parallel gerichteten und in einer Ebene liegenden Doppelbindungen nicht in Betracht. Gleiche Substituenten müßten in (A) und (B) einer solchen Anordnung sehr verschiedene τ Werte ($\tau_A < \tau_B$) haben, was der Wirklichkeit nicht entspricht. Eine Methylgruppe scheidet in Stellung (A) aus sterischen Gründen.

In Abbildungen, Tabellen und Text ist es nicht immer möglich, die zehn Homomesityloxid-Isomeren mit Symbol und Name gleichzeitig zu benennen. Zur raschen Orientierung beim Nachschlagen faßt die nachstehende Übersicht Symbol, Name und Struktur aller Homomesityloxid-Isomeren nochmals zusammen.

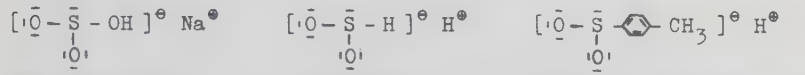
B-V	2-Äthylhexen-(1)-on-(4)	
B-1	cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)	
B-2	trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)	
B-3	cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)	
B-4	trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)	
S-V	2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)	
S-1	trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)	
S-2	cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)	
S-3	cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)	
S-4	trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)	

53) Die Trennung der Homomesityloxid-Isomeren

stützt sich gleichermaßen auf präparative Gaschromatographie, wie auf chemische Reaktionen. Die Leistungen der Gaschromatographie, im analytischen und präparativen Maßstab, werden zusammenhängend im ersten Kapitel des experimentellen Teils beschrieben, das jetzige Kapitel behandelt die chemischen Reaktionen und den Gesamtverlauf der Trennungen.

A) Die Bisulfitreaktion

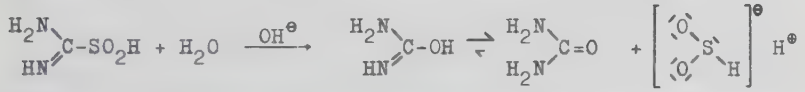
Die einzelnen Homomesityloxid-Isomeren zeigen sehr unterschiedliches Additionsvermögen gegenüber den nucleophilen Schwefelionen



Natriumbisulfit Sulfoxylsäure Toluol-p-sulfinsäure

Wertvolle Dienste für die Isomerentrennung leistet aber nur die Bisulfitreaktion.

Sulfoxylationen kann man auf einfache Weise durch alkalische Hydrolyse von Formamidinsulfinsäure z. B. mit Natriumbicarbonat erzeugen [55].



Vorsichtige Oxydation von Thioharnstoff, der in der Isoform reagiert, macht Formamidinsulfinsäure sehr leicht zugänglich [55]. Hohe Sulfoxylationenkonzentrationen sind aber nicht lange Zeit beständig, wie die langsam verlaufende Addition an Homomesityloxid verlangt. Bevorzugt entsteht daher durch Kondensation der Sulfoxylationen Thiosulfat und nur untergeordnet das Homomesityloxid-Addukt, das thermisch und mit conz. Natronlauge wieder in Homomesityloxid gespalten werden kann. Die Sulfoxylatreaktion, womit Addition und Regenerierung gemeint sind, zeigt die gleiche Spezifität wie die günstigere Bisulfitreaktion und ist daher für die Trennung der Homomesityloxid-Isomeren entbehrlich. Auch die Addition von Toluol-p-sulfinsäure [56] bringt keine Vorteile, da aus den Addukten, von Struktur Sulfone, das Homomesityloxid mit Lauge nicht mehr und thermisch nur unter Verkohlung regenerierbar ist.

Die Bisulfitreaktion ist dagegen zum Schlüssel für die Lösung des Homomesityloxidproblems geworden; durch sie wurde C. Harries [44] auf die Existenz zweier Formen von Mesityloxid aufmerksam. Nur unter bestimmten Bedingungen entfaltet die Bisulfitreaktion die für eine Isomerentrennung notwendige Spezifität.

In neutralem Medium: 100 Tle. Natriumpyrosulfit + 250 Tle. Natriumbicarbonat + 350 Tle. Wasser - gehen cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) bei mehrtägigem Schütteln quantitativ in ein Addukt über, während die drei anderen B-Isomeren nur wenig

reagieren und das S-Quintett überhaupt nicht. Durch diese Umsetzung gelangt man vom Gemisch der fünf B-Tautomeren zu einem Zweiergemisch von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5).
Aus dem Bisulfitaddukt gewinnt man durch Schütteln mit conz. Natronlauge in der Kälte die reinen konjugierten Isomeren, cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) zurück.
Mit Hilfe der Bisulfitreaktion kann man das B-Quintett in zwei Gemische zerlegen, das eine enthält die beiden konjugierten Ketone cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), das andere die drei dekonjugierten Ketone cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und wenig 2-Äthylhexen-(1)-on-(4). Eine Trennung der cis-trans Isomeren ist mit der Bisulfitreaktion und den anderen hier besprochenen Reaktionen nicht gelungen und dürfte, da viele vergebliche Versuche unternommen wurden, kaum möglich sein.
Eine wesentliche Rolle spielt die Bisulfitreaktion unter diesen milden Bedingungen bei der Reindarstellung von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4); durch sie entfernt man aus einem B-Quintett mit angereichertem 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) die beiden konjugierten Isomeren cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5).
Die Bisulfitreaktion war für unsere Isomerentrennung nur Mittel zum Zweck, die Addukte selbst wurden nicht untersucht; sie sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, beim Eindunsten ihrer sich seifig anfühlenden Lösungen erstarrt die Masse glasartig, in keinem Fall konnte sie zur Kristallisation gebracht werden. Dagegen existieren von Mesityloxid zwei kristalline Bisulfitaddukte; auch im Verhalten gegenüber Bisulfit unterscheidet es sich bemerkenswert von Homomesityloxid. Unter gleichen Bedingungen reagiert das dekonjugierte Isomesityloxid wesentlich rascher als das konjugierte Mesityloxid, während bei Homomesityloxid die konjugierten Isomeren cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) sich rascher umsetzen als die dekonjugierten cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und 2-Äthylhexen-(1)-on-(4).
Einer Bisulfitreaktion unter energischen Bedingungen : 25 Tle. Natriumpyrosulfit + 50ml 20 proz. Trimethylaminlösung in Wasser bei 80° widerstehen nur cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5), alle anderen acht Homomesityloxid-Isomeren setzen sich ziemlich vollständig um. Zersetzt man das so erhaltene Addukt mit conz. Natronlauge, so gewinnt man ein Gemisch der vier konjugierten Isomeren, aus dem man durch eine milde Bisulfitreaktion cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) als Addukt entfernt, während reines cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-

on-(5) zurückbleiben.

B) Die Semicarbazone von Homomesityloxid

Die Suche nach einer Spezifität bei der Synthese oder Spaltung der Semicarbazone blieb vergeblich, stieß aber auf eine wertvolle Verbesserung der Präpariermethode.

Nach der Empfehlung des Handbuches Houben - Weyl - Müller bereitet man Semicarbazone aus Semicarbazidhydrochlorid in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung der Carbonylverbindung und bindet die freiwerdende Säure mit Natriumacetat [57]. Zugleich wird auf eine mitunter geringe Kristallisationstendenz hingewiesen, die sich auch bei der Semicarbazondarstellung aus Homomesityloxid unangenehm bemerkbar machte.

Tatsächlich liegt diese Kristallisationsträgheit nicht an den Semicarbazonen, sondern an der ungünstigen Darstellungsmethode, eine geringfügige Variation nämlich bringt schon in wenigen Minuten das kristalline Semicarbazon hervor.

Dazu löst man die Carbonylverbindung in Methanol, gibt Semicarbazidhydrochlorid in äquivalenter Menge und Natriumbicarbonat in geringem Überschuß hinzu und erwärmt gelinde bis zur Beendigung der Kohlendioxid-Entwicklung. Dabei kann schon ein Teil des Semicarbazons ausfallen, das man durch Erwärmen oder Zufügen von Methanol in Lösung bringt, um von überschüssigem Natriumbicarbonat und dem entstandenen Kochsalz abfiltrieren zu können. Aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten alsbald das Semicarbazon aus.

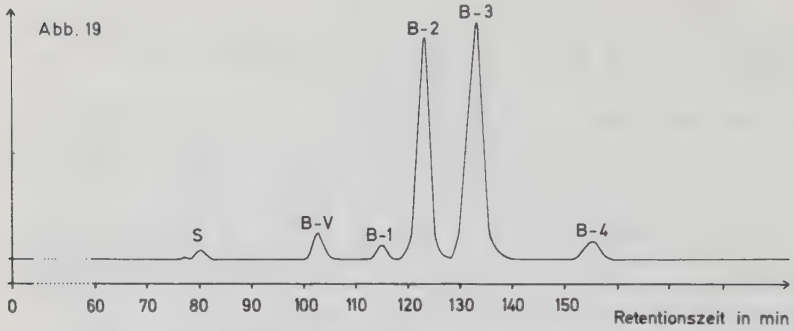
C) Die Acetylierung von Homomesityloxid

ist zwar für die Isomerentrennung nicht von Bedeutung, brachte aber interessante Ergebnisse.

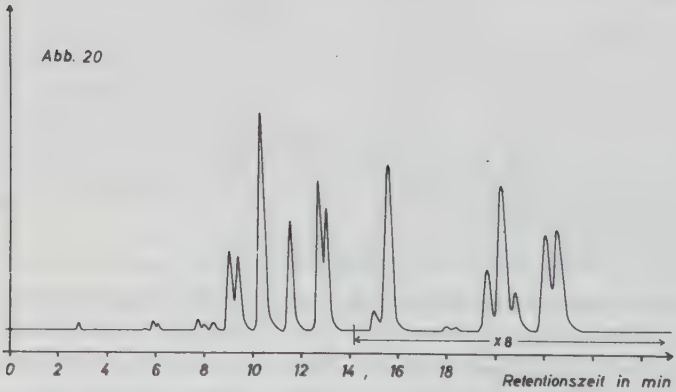
Mit Acetonenolacetat und Schwefelsäure reagieren von den fünf Tautomeren der alkalischen Kondensation bevorzugt die beiden konjugiert ungesättigten Ketone cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), im unumgesetzten Produkt reichern sich dadurch die dekonjugierten Ketone, cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) an. Nach Ausbeute und Reinheit (s. Abb. 19) kann diese Reaktion aber nicht mit der spezifischeren Bisulfitreaktion konkurrieren.

Einer theoretischen Deutung dieser Beobachtung, nach der cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) offenbar rascher enolisieren als cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) steht die hohe Isomerenzahl des analysenreinen Enolacetats im Weg, die aus

dem Gaschromatogramm (Abb. 20) ersichtlich wird.



Säule: 10m Cu - Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,3µl Split 1:10 Substanz: Unumgesetztes Homomesityloxid der Reaktion mit Acetonenolacetat



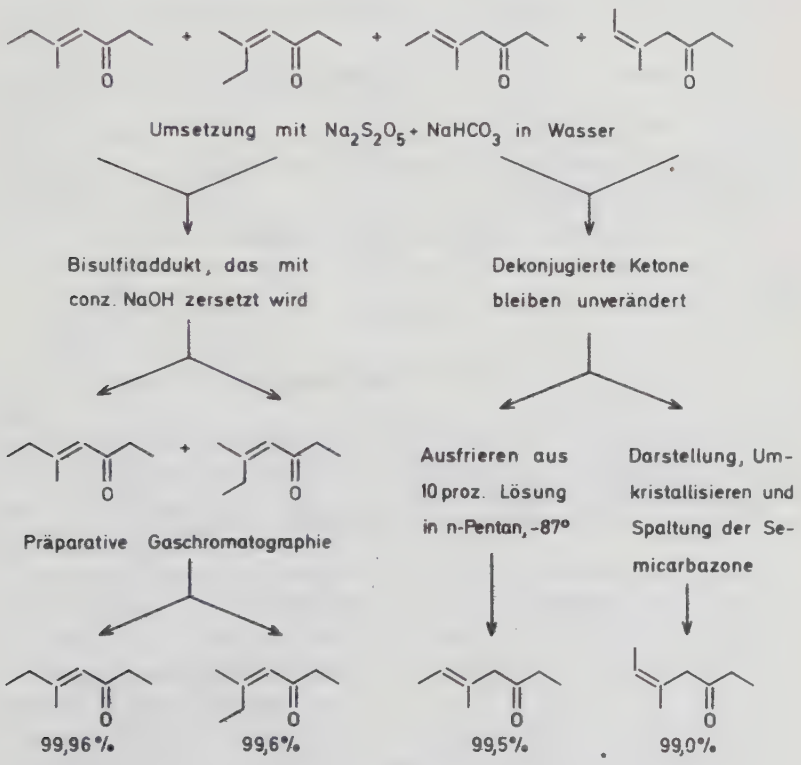
Säule: 50m Stahlcapillare $\emptyset_i$: 0,25mm mit Marlophen 87 Säulentemperatur: 110°C Strömung: 1,1ml N_2/min Probemenge: 0,1µl Split 1:100 Substanz: Enolacetat von Homomesityloxid, (aus $Na[B(OCH_3)]_4$) mit Acetylchlorid + Dimethylanilin dargestellt

Ein Gemisch von Acetylchlorid und Dimethylanilin acetyliert weit energischer als Acetonenolacetat, mit den fünf B-Tautomeren von Homomesityloxid liefert es das gleiche Enolacetat und erfaßt auch die Tautomeren des S-Quintetts, die der Einwirkung von Acetonenolacetat weitgehend widerstehen. Gegenüber dem Gemisch Acetylchlorid und Pyridin verdient das hier genannte den Vorzug.

D) Der Trennungsgang

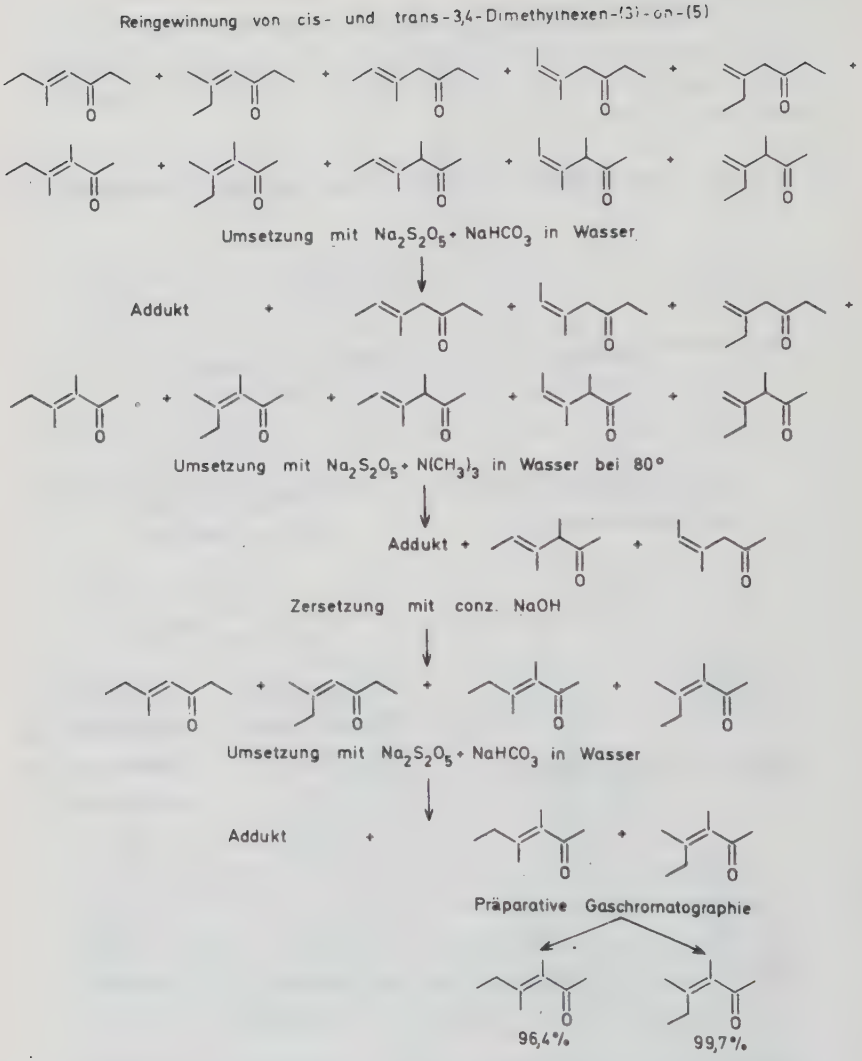
Die vier Hauptsubstanzen von Homomesityloxid aus der alkalischen Selbstkondensation werden durch die im nachfolgender Schema skizzierten Operationen getrennt und mit der angegebenen Reinheit erhalten.

Trennung des Homomesityloxid - Gemischs aus der alkalischen Selbstkondensation

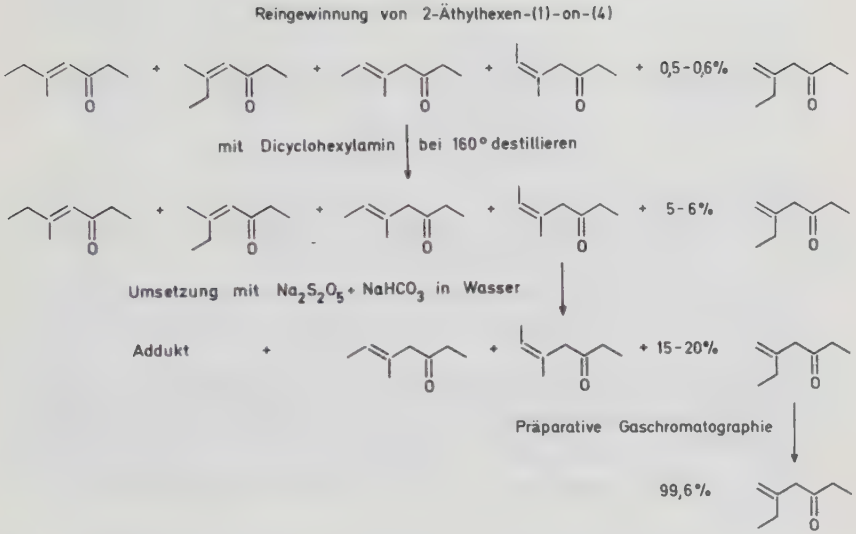


2-Äthylhexen-(1)-on-(5) stört, da es im B-Quintett nur mit 0,5 bis 0,6% zugegen ist, diese Trennung nicht, es geht bei der Semicarbazondarstellung in die Mutterlauge.

cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) sind auf dem S. 46 skizzierten Weg zugänglich.



Ähnlich mühsam gelangt man durch schrittweise Anreicherung, die das Reaktionsschema der nächsten Seite zeigt, zu reinem 2-Äthylhexen-(1)-on-(4).



Auf einfachere Weise gelangt man zu den drei restlichen Isomeren.

trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) bildet von allen zehn Isomeren das in Methanol am schwersten lösliche Semicarbazon und kann so in einem Arbeitsgang direkt aus dem zehnheitlichen Gemisch isoliert werden.

In der Mutterlauge ist das besonders leicht lösliche Semicarbazon von cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) angereichert. Aus ihr setzt man mit verdünnter Salzsäure das Keton in Freiheit und reinigt das angereicherte cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) präparativ gaschromatographisch.

2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) ist durch präparative Gaschromatographie direkt aus dem zehnheitlichen Isomerengemisch erhältlich, seine geringe Konzentration im Ausgangsmaterial erschwert das Arbeiten sehr.

54) Die Umlagerung der Homomesityloxid-Tautomeren

Die Umlagerung α,β-ungesättigter Verbindungen in β,γ-ungesättigte Isomere, die einander vielfach tautomer sind, stellt eine sehr allgemeine Reaktionsweise dar, deren Erforschung aber noch nicht so weit gediehen ist, daß sich klare Regeln abzeichnen würden. Da sie deshalb noch nicht in Lehrbücher eingegangen ist, soll eine kurze Literaturübersicht in derartige Probleme einweisen.

Ketone, auf die sich diese Darstellung beschränkt, geben hierfür das dankbarste Forschungsobjekt. Nur vermerkt sei die analoge Isomerie bei Carbonsäureestern, Nitrilen und Nitroverbindungen, die D. Engelhardt und H. König am Institut bearbeiten.

Photochemisch induzierte Umlagerungen α,β-ungesättigter Ketone wurden in der Steroidreihe eingehend studiert, der Cyclohexenon-Ring (Ring A) wird dabei meist verkleinert, überbrückt oder gespalten, doch kommen auch reine Doppelbindungswanderungen vor, z. B.

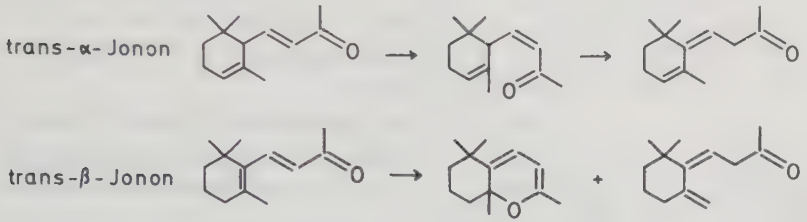
10α-Testosteron [58]

Δ^4-Cholestenon [59]

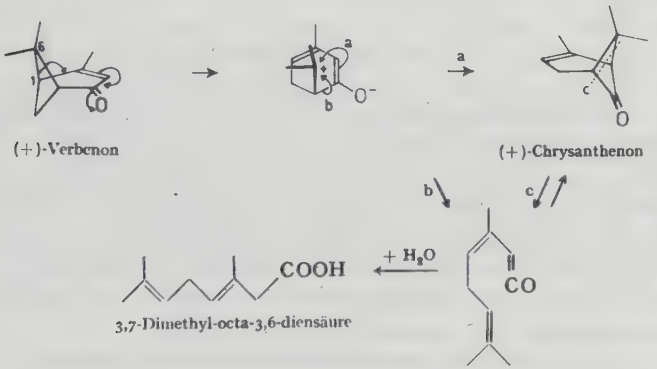
1-Methyl-Δ^1-5α-androstenol-(17β)-on-(3) [60]

M. Verzele [61] beschreibt die präparativ gaschromatographische Trennung der beiden Tetrahydroindanone.

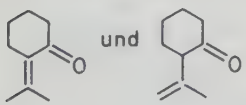
Einige Verbindungen der Jononreihe lagern sich in ähnlicher Weise um [62, 63], z. B.



Besonderes Interesse verdient die stereospezifische Photoisomerisierung des Monoterpenketons (+)-Verbenon, das in (+)-Chrysanthenon übergeht und nur untergeordnet eine reversible Spaltung des Vierrings erleidet, die zugleich die Racemisierung des Chrysanthenons bedeutet [64].

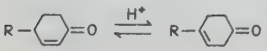


Als Nebenprodukt konnte durch Abfangen mit Wasser ein Keten erkannt werden; nur sehr kurz kann ein dipolares Enolation oder sein diradikalisches Analogon auftreten, die durch Spaltung der zum α,β-ungesättigten System allylischen 1,6-Bindung entstünden.

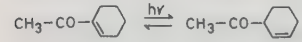


Das Monoterpenketon Pulegon stellt eine der ersten Verbindungen dar, die in konjugierter und dekonjugierter Form (Isopulegon) bekannt wurden [65].

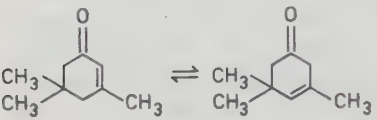
Die säurekatalysierte Umlagerung von Alkylcyclohexenonen haben K. G. Lewis und G. J. Williams [66] untersucht und finden mit zunehmender Raumer-



füllung von R eine Begünstigung der dekonjugierten Form.
Durch die Tautomerie zwischen 1- und 2- Acetylcyclohexen [67]

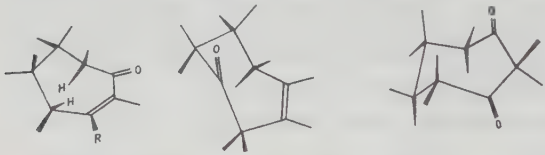


sind die drei Möglichkeiten erschöpft, Carbonyl- und Olefinfunktion im Cyclohexanring oder eine im Ring, die andere in der Seitenkette zu fixieren.

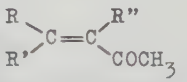


Zu erwähnen bleibt noch die weniger gut erforschte Doppelbindungsisomerie von Isophoron [68].

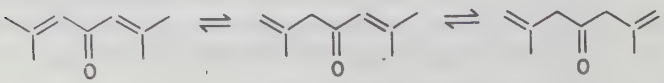
Sterische Gründe wurden für die Dekonjugierung von Cyclohepten-(2)-on verantwortlich gemacht [69], aus ähnlichen Gründen enolisiert Cycloheptadienon-(1,3) praktisch nicht.



Photochemisch sind Ketone der Art



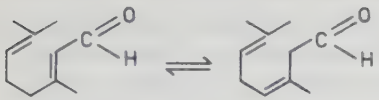
leicht isomerisierbar, wenn R' = R" = H und R = C_2H_5 oder iC_3H_7, neigen dazu aber kaum, wenn R' = R" = H und R = CH_3; R = R' = CH_3, R" = H; R = R' = R" = CH_3; R = iC_3H_7, R' = CH_3, R" = H [70].
Die Kenntnis des Ketons mit R = tC_4H_9, R' = CH_3, R" = H und seiner Isoform ist russischen Autoren zu danken [67].
V. I. Esafov [71] charakterisiert α,β-ungesättigte Ketone mit Hilfe der Jodzahl und Bromtitration und findet eine Begünstigung der Dekonjugierung mit zunehmender Alkylierung.
Eine Verschiebung der Doppelbindung mit Gerüstumlagerung ist bei gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen der Steroidreihe häufig beobachtet worden [74].
Näher hängt mit unseren Untersuchungen die Isomerisierung von Phoron zusammen, dessen drei tautomere Formen rein isoliert werden konnten [75].



[76]

α,β-ungesättigte Aldehyde neigen viel weniger zur Dekonjugierung als die analogen Ketone; Crotonaldehyd und Senecioaldehyd bilden kein Gleichgewicht mit einer gaschromatographisch nachweisbaren

Menge an Isoform aus [72].

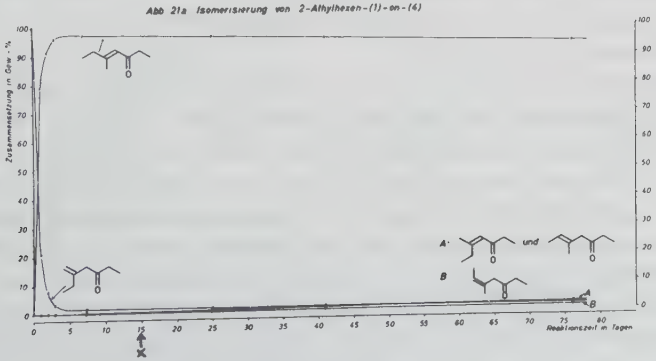


Die Existenz von cis- und trans-Isocitral, die sogar natürlich vorkommen und handelsübliches Citral begleiten können, erscheint dagegen gesichert [73].

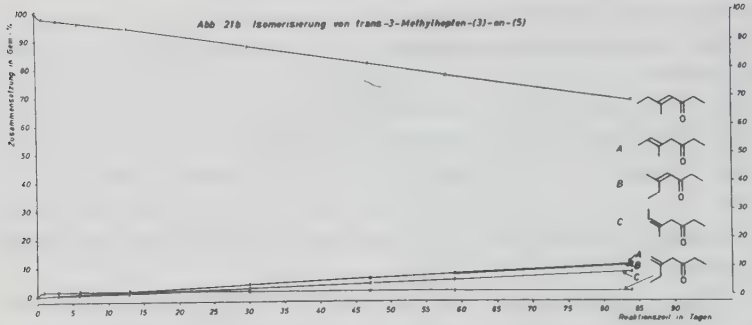
Die Umlagerung der Homomesityloxid-Tautomeren

Katalysatoren. Nur die Homomesityloxid-Isomeren aus der alkalischen Selbstkondensation wandeln sich unter Einwirkung basischer Katalysatoren ineinander um, reagieren insgesamt aber viel langsamer als Mesityl- und Isomesityloxid [77].
Das für die saure Selbstkondensation charakteristische Homomesityloxid isomerisiert mit basischen Katalysatoren nicht und gleicht darin α-Methylmesityloxid und α-Methylisomesityloxid[78]. Seine Umlagerung verlangt eine Katalyse mit sehr starken Säuren (s. S. 88).
Sterischer Verlauf. Die fünf Tautomeren des B-Quintetts lagern durch Triäthylamin nicht wahllos ineinander um, sondern mit mehr oder weniger ausgeprägter Spezifität.
2-Äthylhexen-(1)-on-(4) fällt besonders auf, da es sich rasch und fast ausschließlich in trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) umlagert. Unspezifische Reaktionen kommen erst viel später, nach neuer Katalysatorzugabe an der bezeichneten Stelle (↑), zum Zug. Wie aus Abb. 21a ersichtlich, erreicht die Reinheit des bei dieser Umlagerung entstandenen trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) über 97%.

Abb. 21a Isomerisierung von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)



Die stereospezifische Umlagerung von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) lenkt das Interesse auf die von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), stellt also die Frage nach der Umkehr der besagten Reaktion. Ein erster Blick auf Abb. 21b läßt hierin die im ganzen unselektivste der fünf Umlagerungen erkennen.



Für den Anfangsbereich kann man ihr aber Selektivität zubilligen, denn schon in einem Tag, bevor sich mehr als 0,2% der anderen Tautomeren gebildet haben, stellt sich eine über lange Zeit hin konstantbleibende Menge von 1,6 bis 1,7% 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) ein.

Mit 1,7% 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und 98,3% trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) ist das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Tautomeren erreicht, ihre gegenseitige Umlagerung kann daher nur in einer Richtung wirklich spezifisch sein.

Beide Umlagerungen lehren:

2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) wandeln sich durch Triäthylamin sehr langsam, im Verlauf von etwa neun Monaten, in das Gleichgewicht der fünf B-Tautomeren um; viel rascher jedoch, im Verlauf eines oder einiger Tage, stellt sich das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Tautomeren ein. Die Stereospezifität ist ein Geschenk sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit konkurrierender Reaktionen. Kann der in der Konkurrenzreaktion entstehende Stoff zugleich in einer Folgereaktion sich bilden, dann ist die Stereospezifität des Reaktionsgeschehens zeitlich auf den Anfang begrenzt und verschwin-

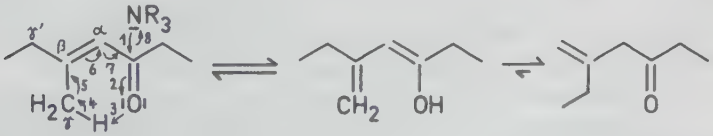
det allmählich mit längerer Reaktionsdauer. Das gleiche tritt ein, wenn die stereospezifische Reaktion das Ausgangsmaterial nicht vollständig aufbraucht oder nur im Rahmen eines Gleichgewichts umwandelt; der Konkurrenzreaktion wird dadurch nie der Boden entzogen.

Wahrscheinlich spielen bei der unspezifischen Isomerisierung über lange Zeit beide Möglichkeiten mit; entscheidend ist dann nur die Thermodynamik, über die Zusammensetzung in der Anfangsphase entscheiden Thermodynamik und Kinetik gemeinsam.

Eine Erklärung für das anfängliche stereospezifische Reaktionsgeschehen geht von dem engen genetischen Zusammenhang zwischen 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) aus. Als weiterer wichtiger Anhaltspunkt lagern sich die cis - trans Isomeren nur sehr langsam ineinander um.

Daraus folgt eindeutig, daß der einleitende Reaktionsschritt nicht die C=C Doppelbindung aktivieren kann. Eine Addition des Amins an die C=C Doppelbindung ist somit auszuschließen; zugleich verliert ein gemeinsam mit U. Dutt [77] formulierter Mechanismus für die analoge Umlagerung von Mesityl- und Isomesityloxid an Wahrscheinlichkeit. Noch weniger spricht für eine Deutung, die H. C. Volger und W. Brackman [59] in Form einer einfachen Deprotonisierung durch das Amin vorschlagen. Mit beiden Deutungen für die Umlagerung von Mesityl- und Isomesityloxid vereinbart sich die Stereospezifität bei der analogen Isomerisierung der homologen Verbindungen nicht; sie sind auf die unspezifische Reaktionsweise bei langer Einwirkungsdauer zu verbannen.

Dem stereospezifischen Reaktionsgeschehen wird eine anders geartete Erklärung besser gerecht.



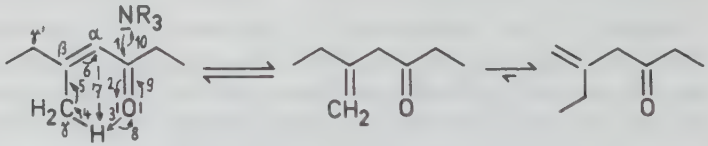
trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) Enol 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)

Das Amin lagert sich nucleophil an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe an (1), deren Doppelbindung sich aufrichtet (2). So entsteht ein Betain mit positiver Ladung am Stickstoff und negativer am Sauerstoff. An diesen Alkoholatsauerstoff lagert sich

ein Proton der γ-Methylgruppe an (3), es bildet sich ein sechsgliedriger Chelatring aus, der durch Lösung der γC-H Bindung aufspaltet (4), wodurch die negative Ladung am γ-Kohlenstoffatom erscheint. Die Schritte (5) und (6) tragen die negative Ladung weiter an das α-Kohlenstoffatom, lösen die α,β-ständige Doppelbindung und knüpfen eine β,γ-ständige. Eliminierung des katalytischen Amins (8) und Knüpfung einer Doppelbindung zwischen α- und ehemaligem Carbonylkohlenstoffatom (7) führen zu dem formulierten Enol (eigentlich ein Dienol), dessen Ketonisierung 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) liefert.

Die Verbindungen 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) zeigen keine Verwandtschaft zu den β-Diketonen dergestalt, daß sie in spektroskopisch nachweisbarem Maß enolisieren würden. Als Zwischenstufe wird man das Enol deswegen aber nicht zu verwerfen haben.

Ein ganz ähnlicher Mechanismus, der nur eine geringfügige Variation des vorigen in der zeitlichen Abfolge darstellt, führt zu dem gleichen Endprodukt, ohne vorher fertiges Enol auftreten zu lassen.



trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)

Die ersten sechs Schritte sind die gleichen wie im vorher entworfenen Mechanismus. Die negative Ladung am α-Kohlenstoffatom kann sich auch durch Addition des alkoholischen Protons absättigen (7), wodurch dem Sauerstoff die negative Ladung zufällt (8). Eliminierung des Amins (10) und Ausbilden der Carbonyldoppelbindung (9) bringen jetzt gleich das Keton hervor.

Alle Zwischenstufen zu formulieren, die diese Umlagerung stufenweise voranschreitend durchlaufen würde, erscheint weniger sinnvoll als das Bild synchroner cyclischer Elektronenverschiebung. Als geschwindigkeitsbestimmend sind die Aktivierung durch das Amin (1 und 2) und die erste Protonenübertragung (3 und 4) anzusehen.

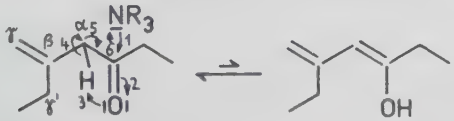
In ihren wesentlichen Zügen haben die Umlagerungen der beiden konjugiert ungesättigten Ketone gemeinsam:

1)Das Amin aktiviert die Carbonylfunktion, nicht die C=C Doppelbindung. Begründung : Ausbleiben der cis-trans Umlagerung.

2)Die erste Protonenverschiebung erfolgt über einen sechsgliedrigen Zwischenzustand, nicht über einen viergliedrigen. Begründung : Folge von 1).
Während hier der sterische Verlauf zu diesem Ergebnis führt, schließen N. C. Yang und M. J. Jorgenson [70] durch photochemische Umlagerung ähnlicher Ketone in deuterierten Lösungsmitteln einen Vier-Zentren Übergangszustand aus und machen auch das Enol als Zwischenstufe wahrscheinlich.

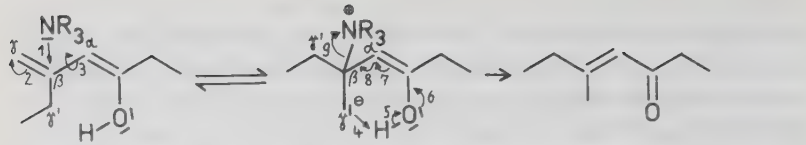
3)Die Wanderung tritt dasjenige Proton an, das der Carbonylgruppe räumlich am nächsten kommt, die Protonen der zweiten γ-Position (in den Mechanismen als γ' bezeichnet) bleiben unbeteiligt. Begründung : cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) bilden sich anfangs fast nicht.
Damit ergibt sich eine interessante Querverbindung zu den NMR-Spektren. Das zuerst wandernde Proton entstammt der Methyl- oder Methylengruppe, deren Protonensignal durch die Nachbarschaft der Carbonylgruppe deutlich nach tieferem Feld verschoben ist. Die cis-trans Zuordnung bei 3-Methylhepten-(2)-on-(5) läßt sich so auf chemischem Weg zuverlässiger als mit Hilfe der NMR-Spektren treffen.
Die Konformation als Ursache stereospezifischen Reaktionsverlaufs anzusehen, ist nicht neu [79].

Eine Erklärung für die stereospezifische Umlagerung von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) in trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), die Umkehr der schon eingehend erörterten Reaktion, gibt folgender Mechanismus.



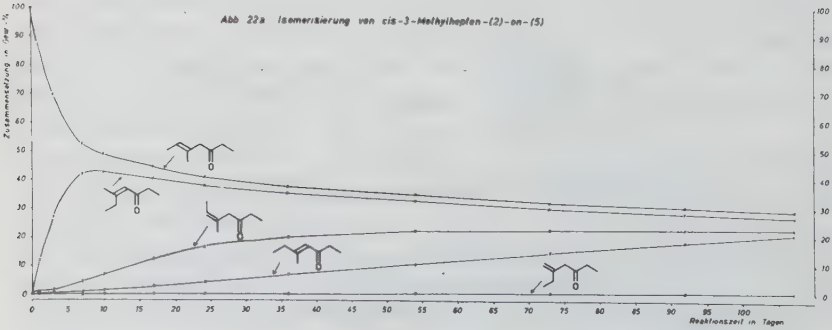
2-Äthylhexen-(1)-on-(4) Enol

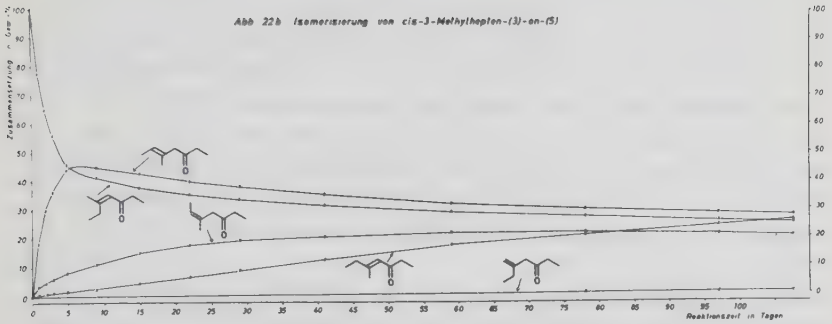
Zunächst stellt sich das Keto-Enol Gleichgewicht ein, wobei das Amin die Carbonylgruppe aktiviert (1 und 2). Vom α-Kohlenstoffatom wandert ein Proton an den Alkoholatsauerstoff (3 und 4). Abspaltung des katalytischen Amins (6) und Knüpfung der C=C Doppelbindung (5) erzeugen das Enol.



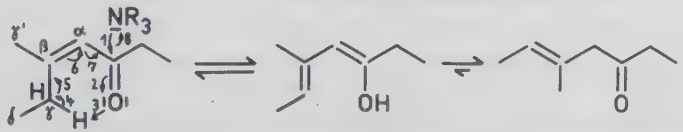
Das Enol lagert daraufhin stereospezifisch um, wobei das Amin die endständige C=C Doppelbindung aktiviert (1 und 2). Eine Drehung bringt das negativ geladene γ-Kohlenstoffatom in die Nähe des enolischen Wasserstoffs (3), der sich als Proton daran anlagert (4 und 5). Ausbildung der Carbonyldoppelbindung (6), Lösung und Neuknüpfung der C=C Doppelbindung (7 und 8) unter Aminaustritt (9) greifen dann Hand in Hand.

Ein ähnliches Geschwisterpaar wie 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) stellen cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) dar. Sie lagern sich mit Triäthylamin bevorzugt ineinander um und erreichen in etwa einer Woche ihr Gleichgewicht, bevor sich 10% der anderen Isomeren gebildet haben. Das Gleichgewicht zwischen allen fünf Tautomeren läßt etwa fünf Monate auf sich warten. Trotz dieser eindeutigen kinetischen Bevorzugung tritt keine Stereospezifität ein, denn das Gleichgewicht zwischen cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) liegt ziemlich genau beim Molverhältnis 1 : 1, wie die Abbildungen 22a und 22b zeigen.

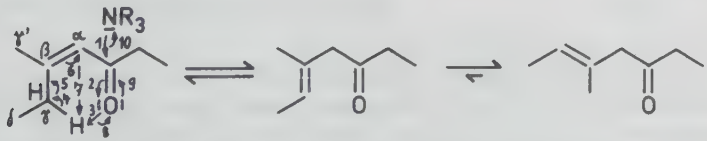




Zur Stereospezifität fehlt nur die thermodynamische Bevorzugung einer der beiden Verbindungen, die bei dem zuerst besprochenen Tautomerenpaar so ausgeprägt in Erscheinung trat.
Die Erklärung des anfänglichen Reaktionsgeschehens schließt sich zwanglos an die früher formulierten Mechanismen an.



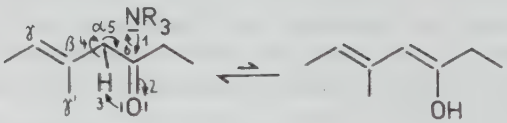
cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) Enol cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)



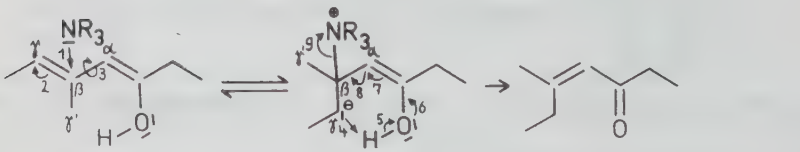
cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

Alle Reaktionsschritte sind die gleichen, die schon S. 53 und 54 beschrieben und begründet wurden.
In dem Code ausgedrückt, der vor der Strukturzuordnung verwendet wurde, lagern sich B-1 und B-3 bevorzugt ineinander um.

Die Substanz B-1 ist an ihrem NMR-Spektrum eindeutig als cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) zu erkennen, für die Substanzen B-2 und B-3 steht die cis-trans Zuordnung noch aus.
Die zuletzt, S. 57, formulierten Reaktionsweisen bringen nur dann das in cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) wandernde Proton am γ-Kohlenstoffatom in die Nähe des Carbonylsauerstoffs, wenn im Übergangszustand die beiden Methylgruppen γ' und δ in cis Stellung zueinander stehen. Die entstehende Substanz B-3 ererbt diese cis Stellung der Methylgruppen aus dem Reaktionsknäuel und ist damit als cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) anzusprechen.
Übereinstimmung herrscht auch zwischen der Umlagerung von 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) in trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und der Umlagerung von cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) in cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5).
Alle Reaktionsschritte sind die gleichen, die schon S. 55 und 56 besprochen wurden.

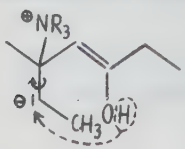


cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) Enol

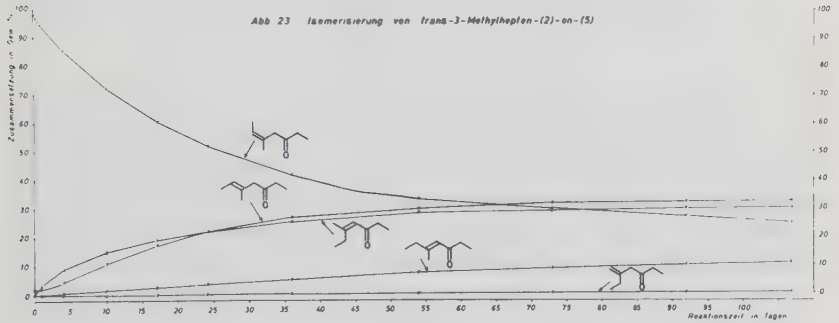


Enol Betain cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

Nur trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) steht mit keinem der vier anderen Tautomeren in einem engen genetischen Zusammenhang; zugleich ist es auch dasjenige, das bei der Umlagerung der vier anderen Tautomeren keine bevorzugte Stellung einnimmt. Dieses Verhalten des früher mit B-2 bezeichneten Isomeren ist der eigentliche Strukturbeweis für die trans Anordnung seiner Methylgruppen. Seiner raschen Entstehung steht eine Protonenwanderung in dem skizzierten, sterisch stark behinderten Zwischenzustand



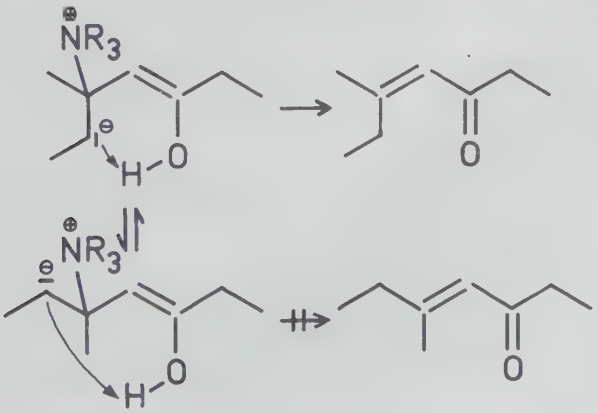
entgegen. Ein denkbar einfacher Ausweg bietet sich in einer Drehung der bezeichneten Bindung an und führt zu der S. 58 bereits diskutierten Bevorzugung von cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5). Die Umlagerung von trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) schreitet schon von Anfang an nur langsam fort, wie Abb. 23 zeigt.



In Einklang mit der bisher gewonnenen Erfahrung bildet sich dabei cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) rascher als trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5).

Für die Umlagerung der dekonjugierten Ketone in die konjugierten seien noch einige gemeinsame Gesichtspunkte herausgestellt.

1)Der Entstehung von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) direkt aus cis- oder trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) stehen sterische Gründe im Weg. Für die Bildung von cis-3-Methylhepten-(3)-

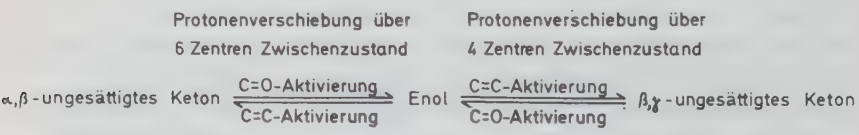


on-(5) sind die miteinander in Reaktion tretenden Zentren in nächster Nachbarschaft, für die Bildung von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) einander aber viel zu weit entrückt. Dieses Argument ist sinnverwandt mit dem S. 55 unter 3) geäußerten Gesichtspunkt; die Konformation ist hier wie dort die Ursache des stereospezifischen Reaktionsverlaufs.

2) cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) wandeln sich nur sehr langsam ineinander um. Primär wird auch hier die Carbonylgruppe, nicht die C=C Doppelbindung durch das Amin aktiviert.

3) Als Zwischenprodukt ist unbedingt das Enol zu postulieren. Die erste Protonenverschiebung erfolgt vom α-Kohlenstoffatom zum Sauerstoff und von da erst an das γ-Kohlenstoffatom, nicht direkt vom α- an das γ-Kohlenstoffatom. Diese direkte Verschiebung würde eine Primäraktivierung der C=C Doppelbindung verlangen, was eine rasche cis-trans Isomerisierung zur Folge hätte. Aktivierung der C=C Doppelbindung erfolgt erst nach der Enolisierung, zu einem Zeitpunkt, wo das Reaktionsgeschehen kaum mehr rückläufig ist.

Das Gemeinsame aller Isomerisierungen bringt folgendes Schema zum Ausdruck:



In einem Satz zusammengefaßt handelt es sich bei dieser Tautomerie um die Verschiebung eines Protons zwischen der α-Stellung und der vinylogen α-Stellung einer Carbonylverbindung über eine nicht isolierbare Enolform als gemeinsame Zwischenstufe.

Das Tautomerengleichgewicht

Galt das Interesse bislang dem Anfangsbereich der Umlagerungen, so wendet es sich jetzt dem Gleichgewicht zu, dem Ziel, dem diese Umlagerungen zustreben.

Aus dem Zwischenbereich der Abbn. 22a, 22b und 23 fällt auf, daß trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), das im Gleichgewicht den Hauptanteil stellt, am langsamsten entsteht; darin folgt ihm 2-Äthylhexen-(1)-on-(4), das aber nur als Nebenkomponente anzusehen ist.

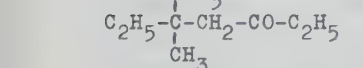
Eingedenk des spezifischen Reaktionsbeginns verwundert nicht, daß einige Teilkurven ein Maximum oder Knicke aufweisen.
Das Gleichgewicht aller fünf B-Tautomeren erreicht man von den drei reinen Verbindungen, cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) ausgehend, mit etwa 3,5 Gew.-% Triäthylamin bei 60° in 5 Monaten.
Seine Zusammensetzung lautet: [vorläufige Werte]

0,7% 2-Äthylhexen-(1)-on-(4)
22% cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)
34% trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)
25% cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)
18% trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

Von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) dauert der Weg bis zum Gleichgewicht etwa 9 Monate. Der laufende Versuch (Abb. 21a und 21b) wird es um die Jahreswende 1966/67 erreichen; diesen Zeitpunkt nicht abzuwarten tut aber der vorliegenden Arbeit keinen Abbruch.

6) 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5)

In 1 bis 2% des Umsatzes fällt bei der Selbstkondensation von Methyläthylketon mit Natriummethylat oder Natriumtetramethoxiborat (S. 74) eine Substanz vom Kp_{12} : 74 bis 75° an, die sich als das Methanoladdukt an die C=C Doppelbindung der beiden Homomesityloxid-Isomeren cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) erweist.
Um die Einheitlichkeit der Darstellung zu wahren, werden experimentelle Einzelheiten gleich hier mit angeführt.
Von Homomesityloxid und Dibutanonalkoholen befreit man die schon über 90 prozentige Destillatfraktion durch präparative Gaschromatographie.
Der denkbar einfachste Strukturbeweis, eine Synthese aus cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und Methanol mit Natriummethylat oder Natriumtetramethoxiborat ist bislang mißlungen; nur in situ scheint dieses α,β-ungesättigte Keton für eine Michael-Addition empfänglich zu sein.

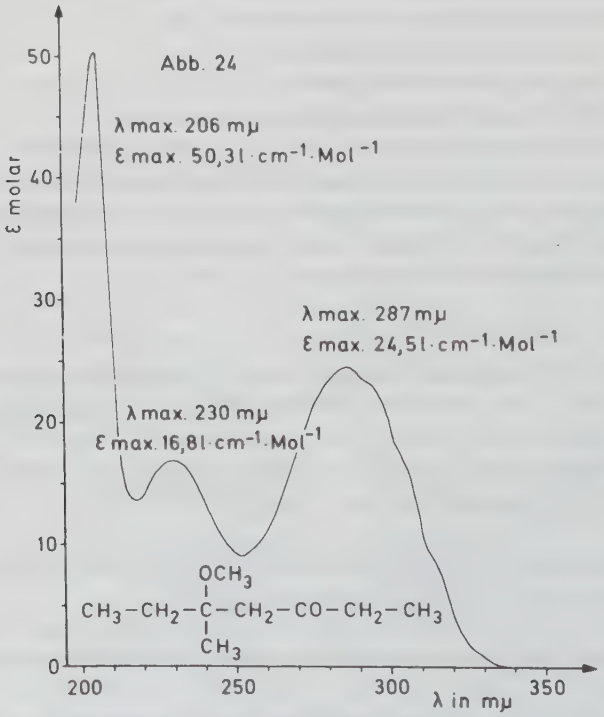


Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit mit dem Kp_{12} : 75 bis 76°.

$C_9H_{18}O_2$ Mol.-Gew. : 158,25
Einwaage : 5,029mg CO_2 : 12,611mg H_2O : 5,085mg

gefunden:	68,44%C	11,32%H
berechnet:	68,31%C	11,47%H

Bedingungen für die präparative Gaschromatographie: 6m Al-Rohr mit 30% SE-30 auf 60-80 mesh Chromosorb W, Säulentemperatur: 155°, Einlaßdruck: 1,9 atü, Strömung: 400 ml N_2/min, Probemenge: 150µl. Für die Struktur von 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5) sprechen die Analyse, UV-, IR- und NMR-Spektrum der reinen Substanz, sowie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ihres Semicarbazons.



UV-Spektrum von 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5)

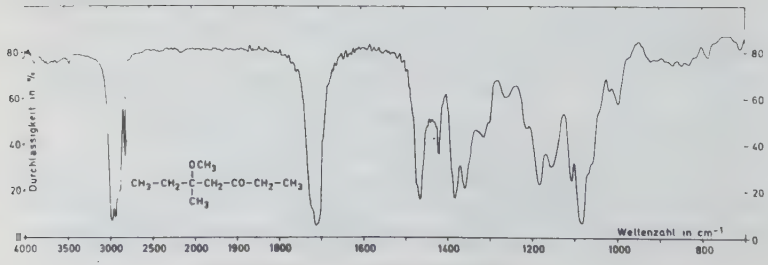


Abb 25 IR-Spektrum von 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5)

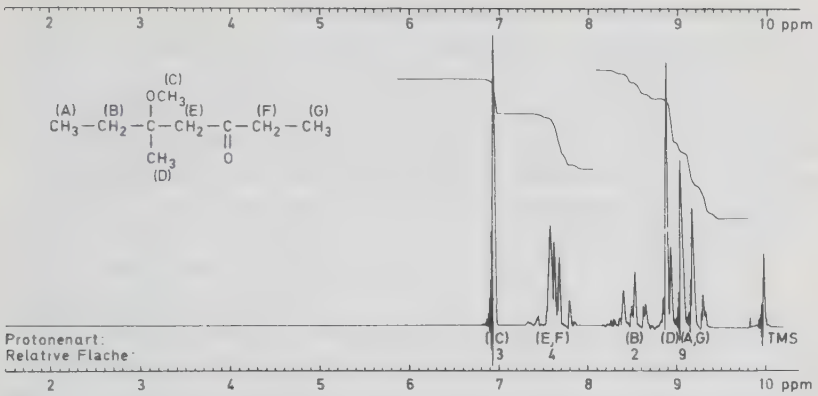
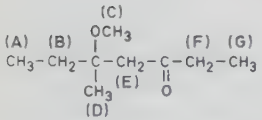


Abb 26 NMR - Spektrum von 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5)



	Protonen						
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
	9,19 oder 9,06	8,45	6,93	8,88	4,62	4,62	9,06 oder 9,19
	T	Q	S	S	S(?),D(?)	Q	T
	A+D+G:9	2	3	A+D+G:9	4		A+D+G:9

zu Abb. 26

Diskussion des NMR-Spektrums: Die Verbindung zeigt nur Signale von vier Methyl- und drei Methylengruppen, keine von Protonen in anderen Bindungszuständen.

Das Singulett der Methoxilprotonen (C) erscheint bei ziemlich tiefem Feld: 6,93τ, während sich die Signale der drei anderen Methylgruppen überlagern. Aus dieser Bandengruppe der Intensität 9 läßt sich nur das Singulett von (D) bei 8,88τ eindeutig ansprechen, für die Tripletts (A) und (G) bleibt die Zuordnung offen.

Die Signale der beiden Methylengruppen (E) und (F) in α-Stellung zur Carbonylgruppe liegen mit 7,62τ an gleicher Stelle und bei deutlich tieferem Feld als das Signal der Methylengruppe (B) mit 8,45τ. Einige Banden, besonders die von (B) und (E) zeigen noch eine Feinaufspaltung oder kleine Nebenbanden.

Semicarbazon von 3-Methoxi-3-methylheptanon-(5): $C_{10}H_{21}O_2N_3$, farblose Kristalle vom F: 82 - 84°

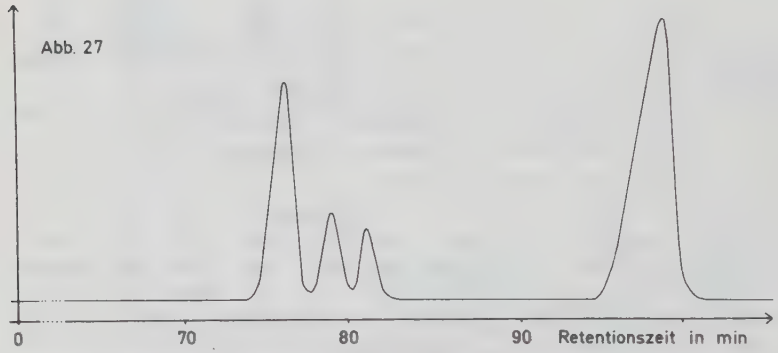
Einwaage: 4,616mg CO_2: 9,445mg H_2O: 3,990mg

Einwaage: 3,440mg N_2: 0,609ml 26° 737 Torr

gefunden:	Mol.-Gew.: 218,4	55,84%C	9,68%H	19,60%N
berechnet:	Mol.-Gew.: 215,3	55,79%C	9,83%H	19,52%N

7) Die höhermolekularen Kondensationsprodukte

der alkalischen Selbstkondensation von Methyläthylketon stehen dem Homomesityloxid an Individuenzahl nicht nach.
Nur die Hauptfraktion (Kp_{12} : 120 - 123°) der höhersiedenden Anteile, die besonders reichlich mit Calciumcarbid entstehen, zeigt ein übersichtliches Gaschromatogramm (Abb. 27), das auf vier Verbindungen hinweist.



Säule: 10 m Cu - Rohr $Ø_i$: 4mm mit 1% Emulphor O auf 60 - 80 mesh Chromosorb G

Säulentemperatur: 160°C Strömung: 30 ml N_2/min Probemenge: 0,1µl Homophoron

Kp_{12}: 120 - 123°C aus Butanon und Calciumcarbid

Die Vorfraktion (Kp_{12} : 58 - 120°) enthält außer diesen vier und Homomesityloxid noch 18 weitere Substanzen.
Im Nachlauf (Kp_{12} : 123 - 140°) finden sich gaschromatographisch neben den vier Verbindungen der Hauptfraktion noch 13 Substanzen.
Die vierheitliche Hauptfraktion wird in der Literatur als Homophoron bezeichnet, doch sollte man damit keine Strukturvorstellung verbinden, denn die im allgemeinen Reaktionsschema (S. 2) aus den Namen hergeleiteten Strukturen müssen sich erst als richtig erweisen.
Nach den Gaschromatogrammen sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter; von Homophoron werden, außer cis-trans Isomeren, sicherlich dekonjugierte Formen, wie von Phoron [75,76], existieren. In den tiefer siedenden Anteilen der Hauptfraktion erscheinen solche, der helleren Färbung wegen, wahrscheinlicher

als in den höhersiedenden und stärker gelb gefärbten Anteilen. Die höhermolekularen Produkte der Selbstkondensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure geben noch mehr Destillatfraktionen, wurden aber noch nicht gaschromatographisch untersucht.

Jedes Kondensationsprodukt der im allgemeinen Reaktionsschema S. 2 formulierten Struktur besitzt noch mindestens eine funktionelle Gruppe, die die Kondensation weitertragen könnte.
Einer Weiterreaktion kann auch die Dekonjugierung dadurch zu Hilfe kommen, daß sie neue Methylengruppen in α-Stellung zur Carbonylfunktion schafft.
Tatsächlich sind aber Homophoron oder Homoisophoron auch unter sehr energischen Bedingungen das Hauptprodukt und nur wenig noch höhermolekulare Stoffe zu finden. Im Ausbleiben einer Vinylpolymerisation dieser ungesättigten Ketone äußert sich das normale Verhalten solcher drei- oder vierfachsubstituierten Äthylenderivate.
Nicht überflüssig erscheint der Hinweis, daß die Literatur unter Isomesityloxid ein Doppelbindungsisomeres von Mesityloxid versteht, mit dem Namen Isophoron aber nicht ein Doppelbindungsisomeres, sondern ein intramolekulares Michaeladdukt von Phoron belegt. Mit dem Vorwort Homo-.. haben sich diese Bezeichnungen auch für die entsprechenden Verbindungen aus Methyläthylketon eingebürgert.
Ein zwangsläufiges Reaktionsende, wie es in der Selbstkondensation von insgesamt 3 Molekülen Methyläthylketon unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser zu sehen ist, tritt bei alkalischer Kondensation nicht merklich und auch bei saurer nur untergeordnet in Erscheinung.

Experimenteller Teil

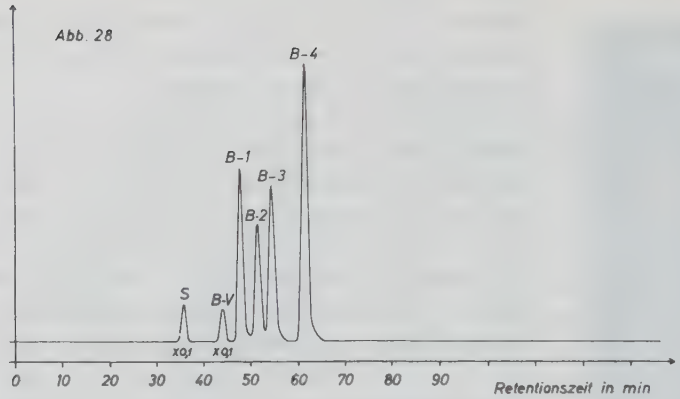
1) Gaschromatographie

Alle Versuche, durch fraktionierte Destillation ein einheitliches Homomesityloxid-Isomeres in die Hand zu bekommen, schlagen fehl, gleichgültig, ob man vom Kondensationsgemisch oder einem cis-trans Isomerenpaar ausgeht. Ein deutlicher Fraktioniereffekt zeigt sich nur beim zehnheitlichen Homomesityloxid der sauren Selbstkondensation; steht eine hinreichende Menge zur Verfügung, so lassen sich die drei dekonjugierten Verbindungen 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) und cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) als Gemisch von den sieben übrigen Isomeren abtrennen.
Alle anderen Destillationsversuche tragen nur geringfügige Konzentrationsänderungen ein.
So verwundert nicht, daß die Gaschromatographie mit herkömmlichen Säulen [2m X 5mm Glasrohr, gepackt mit 20% stationärer Phase auf Kieselgur oder Chromosorb W] nur einige Teilprobleme zu lösen vermag, die Trennungen cis- von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), cis- von trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5), 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5), sowie 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) von den übrigen Isomeren.
Damit sind auch die Trennungen genannt, die mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gelingen. Säulen aus 6m X 8mm Glas-, Aluminium- oder Kupferrohr, gepackt mit 25% stationärer Phase auf Chromosorb W, erreichen noch mit 75 bis 100µl Probemenge die Wirksamkeit normaler analytischer Säulen.
Käufliche Auffanggefäße kondensieren das ziemlich flüchtige Homomesityloxid so schlecht, nur 10 bis 20% im Aceton-Trockeneisbad, daß an eine erfolgreiche präparative Gaschromatographie nur mit wirksameren Vorlagen zu denken war. Den richtigen Weg hierzu wies eine einfache Beobachtung, wonach im engen Einleitrohr zum Vorlagekölbchen Kondensation eintrat, nicht aber im Kölbchen selbst. Leitet man den aus der Säule tretenden Gasstrom durch ein Capillarrohr, (1,5mm $\emptyset_i$ und 80cm lang) wie bei den auf der nächsten Seite abgebildeten Vorlagen, so gewinnt man von 70mg eingespritzter Substanz 63mg, das sind 90% zurück. Etwa $^3/_4$ der Wendel tauchen in ein Aceton-Trockeneisbad, im übrigen gelten die Bedingungen von Abb. 35; bei Probemengen

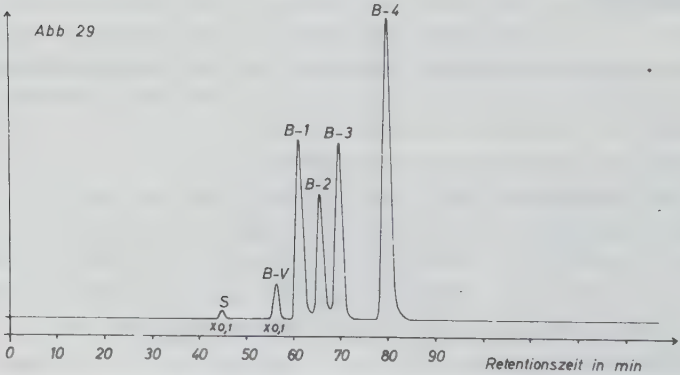
unter 20mg wird auch mit diesen Vorlagen das Kondensieren kritisch. In gekühlten Vorlagen mit Glaswolle oder Glasperlen schlägt sich Homomesityloxid nicht nieder.
Keinesfalls darf man die in den Vorlagen des präparativen Gaschromatographen aufgefangenen Substanzen als analysenrein ansehen. Sogar aus der Hochtemperatursäule SE-30 gelangte bei 105° etwas stationäre Flüssigkeit in die Auffanggefäße und verfälschte Spektren und Analyse (2% Abweichung beim Kohlenstoffwert). Das Ausbluten bei Säulentemperaturen weit unter der oberen Temperaturgrenze fällt bei der braun gefärbten Phase Ucon 50LB 300x besonders auf, da durch sie das Kondensat schwach gelb gefärbt wird, wie unter den Bedingungen von Abb. 37 zu beobachten.
Unerläßliche Abhilfe schafft eine Destillation in einer normalen, zur Substanzmenge passenden Apparatur. Zu diesem Zweck pipettiert man die kondensierte Substanz mit einem dünnen Glasrohr aus den Vorlagen, spült mit Pentan oder Äther nach, verdünnt noch etwas und trocknet vor dem Destillieren mit Sikkon Fluka, um einkondensiertes Wasser zu entfernen.
Zahlreiche Bemühungen, cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) gaschromatographisch zu trennen, haben davon überzeugt, daß präparative Säulen die dazu nötige Zahl von 6000 theoretischen Böden nicht erreichen. Hohe Wirksamkeit bleibt bislang analytischen Spezialsäulen mit geringer Belegung vorbehalten:

1) Glasperlensäulen
2) Chromosorb-G-Säulen
3) Capillarsäulen

Die Suche nach Säulen dieser Art mit geeigneten stationären Flüssigkeiten stand am Anfang dieser Arbeit und hat zu den Ergebnissen geführt, die im Kapitel 51 über die Isomerenzahl von Homomesityloxid mitgeteilt wurden und sich vielfach bestätigt haben, wie aus den folgenden Abbildungen hervorgeht.
Für die Anwesenheit von mehr als 0,1% anderer Substanzen in Homomesityloxid ergaben sich keine Anzeichen; für das zehnheitliche Gemisch der sauren Selbstkondensation ist dieser Beweis schwieriger zu führen.

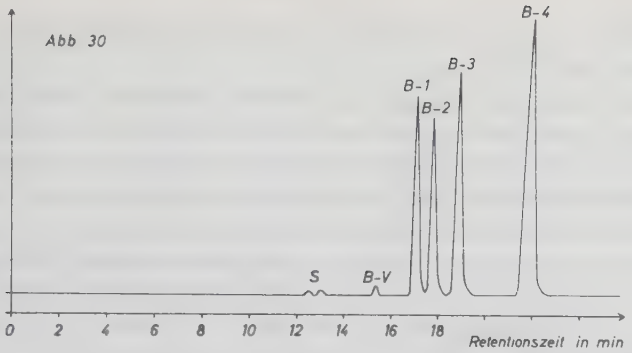


Säule: 2 X 5m Cu-Rohr Ø$_i$: 4mm mit 0,1% Trikresylphosphat auf Glasperlen Ø: 0,22mm
Säulentemperatur: 70°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,1µl Split 1 : 10
Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Natriumtetramethoxiborat



Säule: 2 X 5m Cu-Rohr Ø$_i$: 4mm mit 0,1% Emulphor O auf Glasperlen Ø: 0,22mm
Säulentemperatur: 58°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,1µl Split 1 : 10
Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Natriummethylat

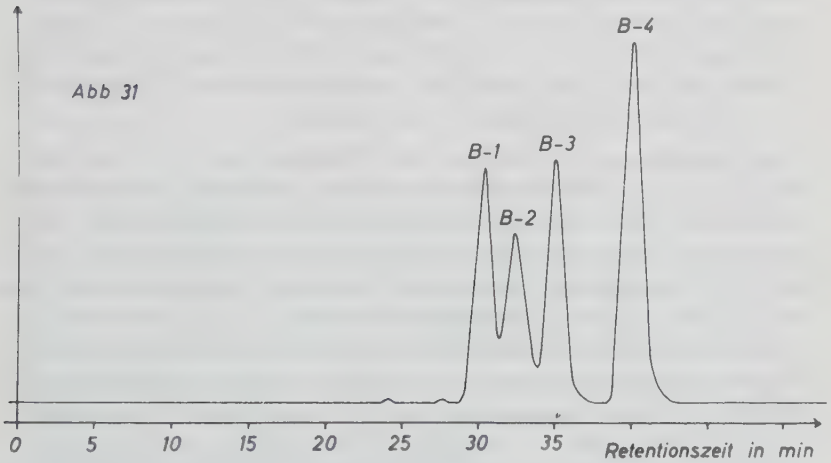
Die praktisch gleiche Zahl an theoretischen Böden für alle Homomesityloxid-Isomeren spricht dafür, daß keiner der 10 Peaks in Abb. 1 eine eingipflige Überlagerungsbande von zwei oder mehr Substanzen darstellt, die sich meist durch geringere Bödenzahl verraten.



Säule: 50m Stahlcapillare $\emptyset_i$: 0,25mm mit Marlophen 87 Säulentemperatur: 70°C

Strömung: 1,15ml He/min Probemenge: 0,1µl Split 1:100

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Kaliumtetramethoxiborat



Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 0,1% Apiezon L auf Glasperlen Ø: 0,22mm

Säulentemperatur: 42°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,1µl Split 1:10

Substanz: Homomesityloxid aus Butanon und Natriumtetramethoxiborat

In Säulen der verschiedensten Art wurden insgesamt 32 verschiedene stationäre Phasen untersucht, ähnlich gut wie die in den Abbildungen genannten Phasen trennen nur noch 7,8-Benzochinolin und Diphenylformamid, sind aber bei der erforderlichen Säulentemperatur schon so flüchtig, daß sie sich weniger eignen.

Im folgenden wird die Herstellung der Säulen ausführlich beschrieben.

Präparative Säulen. 110g Chromosorb W (60-80 mesh, nicht säuregewaschen) werden auf einem Sieb (0,1mm Maschenweite) mit Wasser und Aceton staubfrei gewaschen und im Vakuum am Rotationsverdampfer getrocknet. Das so behandelte Trägermaterial wird mit gereinigtem Chloroform durchfeuchtet bis eine dünne Schicht darüber steht. Dazu gibt man 27,5g der stationären Flüssigkeit, gelöst in 100ml gereinigtem Chloroform, spült mit etwa der gleichen Menge Chloroform nach und verjagt dann langsam das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, zuerst im schwachen Vakuum, dann den im Kühler sich nicht mehr kondensierenden Rest im vollen Wasserstrahlvakuum auf dem siedenden Wasserbad. Das trockene und gesiebte Material (Maschenweite 0,3mm) saugt man mit einer Wasserstrahlpumpe langsam, unter Vibrieren, in das gewendelte Glas- oder Metallrohr ein (6-7m lang, 8mm $\emptyset_i$). Wenn sich die Füllung nicht mehr setzt, verschließt man mit einem Glaswollepfropfen und heizt die Säule im Stickstoffstrom 20° unterhalb der oberen Grenztemperatur 4 Stunden aus.

Glasperlensäulen. 350g Glasperlen, Siebfraktion 0,20 bis 0,25 oder 0,25 bis 0,30mm, werden mit Aceton gewaschen, getrocknet, mit gereinigtem Chloroform überschichtet und dann mit der Lösung von 350mg stationärer Phase in 50ml Chloroform versetzt. Wie vorher beschrieben dunstet man langsam ein und trocknet vollständig. Die imprägnierten Glasperlen füllt man durch ein Teesieb unter Klopfen (ohne Vibrieren) in ein 5m Kupferrohr mit $\emptyset_i$: 4mm und 1mm Wandstärke, das U-förmig gebogen wurde. Zwei so gefüllte 5m Rohre verschraubt man mit einer Ermeto-Verschraubung, vermeidet dabei Totvolumen und Stauchung, zu einer 10 m Säule, die eine gleichlange, in einem Stück gefüllte Säule übertrifft.

Genaues Einhalten der Arbeitsweise verlangt die hochspezifische Ucon - Silbernitrat Säule. 350g Glasperlen läßt man eine Stunde lang mit conz. Salpetersäure stehen, wäscht dann mit Wasser säurefrei und trocknet mit Aceton. Die vorbehandelten Perlen versetzt man mit einer Lösung von 280mg Ucon 50 HB 2M und 77mg Silbernitrat in 300ml abs. Methanol. Vor Licht geschützt dunstet man bei 30° am Rotationsverdampfer langsam ein und trocknet 1,5 Std. bei 50° im Wasserstrahlvakuum. Unter Klopfen füllt man das etwas lichtempfindliche Material durch ein Teesieb in

ein 10m Kupferrohr ein, dessen Innenwand mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat in einer verdünnten wäßrigen Kaliumcyanidlösung versilbert wurde.
Diese Silbernitratsäulen haben nur eine Lebensdauer von einigen Monaten, wie Glasperlensäulen allgemein, wenn auch in geringerem Maße, daran leiden, an Wirksamkeit allmählich einzubüßen.

Chromosorb-G-Säulen zeigen solche Alterung nicht, sind in der theoretischen Bödenzahl etwas überlegen und wurden daher, seit dieses Material zur Verfügung steht, bevorzugt.
100g Chromosorb G (60-80 mesh, nichtsäuregewaschen) werden auf einem Sieb (Maschenweite 0,1mm) mit Wasser und Aceton staubfrei gewaschen, getrocknet, mit gereinigtem Chloroform überschichtet und dann mit 1g stationärer Phase, gelöst in 50ml Chloroform, versetzt. Das Eindunsten der Lösung und Füllen der Säule geschehen in der gleichen Weise wie bei Glasperlen.
Je nach Belegung und Probesubstanz erreichen 10m Glasperlensäulen 6 000 bis 8 000 theoretische Böden und 10m Chromosorb-G-Säulen 10 000 bis 18 000; für Säulen dieser Art erscheinen 10m als optimale Länge, da 15m Säulen kaum besser, 20m Säulen aber schlechter trennen.
Einprozentige Chromosorb-G-Säulen können noch mit 0,1µl Probemenge belastet und daher, entgegen Glasperlen- und Capillarsäulen, ohne Strömungsteiler betrieben werden; hierin liegt ihr entscheidender Vorteil in der quantitativen Analyse. Mit 0,1µl ist die Grenze der Belastbarkeit erreicht, wie das Leading der Hauptpeaks bei den Reinheitsbestimmungen zeigt; vorteilhaft wird durch Ausschneiden und Wägen der Peaks quantitativ ausgewertet.

2) Darstellung der Dibutanonalkohole

Zur Reinigung von Methyläthylketon wird es mit Kaliumpermanganat zum Sieden erhitzt, davon abdestilliert, eine Woche über wasserfreier Pottasche aufbewahrt und zum Schluß über eine gut wirksame Kolonne fraktioniert. Der Anteil mit dem $Kp_{735}: 79^{\circ}$ ist im Gaschromatogramm völlig einheitlich; zu allen folgenden Umsetzungen wird nur dieses Produkt verwendet.

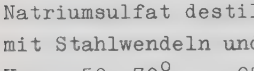
Darstellung von 3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5)

In einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, bereitet man aus 24,3g (1 Mol) Magnesiumspänen und 143g (1 Mol) Methyljodid in 300ml abs. Äther

eine Methylmagnesiumjodidlösung. Unter kräftigem Rühren läßt man zu ihr 64g (0,5 Mol) Dipropionylmethan, verdünnt mit 100ml abs. Äther, im Verlauf von 2 Stunden zutropfen. Wenn nach weiteren 1,5 Stunden der Rückfluß beendet und alles gelöst ist, läßt man abkühlen, gießt auf Eis, neutralisiert mit etwa 4n Salzsäure und extrahiert mit Äther. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln und erhält folgende Fraktionen:

Kp_{12} : 50 - 70° 25g, hauptsächlich unverändertes β - Diketon
Kp_{12} : 70 - 79,5° 7g
Kp_{12} : 79,5 - 80° 14,5g rohes Ketol, entsprechend 20% Ausbeute
Rückstand : 13,5g, die uneinheitlich sieden.

Ohne Kolonne nochmals destilliert ist das Ketol analysenrein.



Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit mit dem Kp_{12} : 80°
$C_8H_{16}O_2$ Mol.-Gew. : 144,2
Einwaage : 4,754mg CO_2 : 11,595mg H_2O : 4,690mg
gefunden: 66,58%C 11,04%H
berechnet: 66,62%C 11,19%H

Darstellung von 3-Hydroxi-3-methylheptanon-(5)

In einem Heißextraktor werden 288g (4 Mol) Methyläthylketon sieben Tage lang zum Sieden erhitzt. Den Rückfluß läßt man durch wasserfreies Bariumhydroxid (etwa 15g fein gepulvert) hindurchlaufen. Zur Aufarbeitung braucht man dann nur über eine Kolonne zu destillieren und erhält folgende Fraktionen:

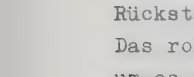
Kp_{12} : 63 - 78° 3,5g
Kp_{12} : 78 - 80° 4g
Kp_{12} : 80° 29,5g des Ketols, entsprechend 10 - 11% Ausbeute.

Während dieser Zeit wurde kein Bariumhydroxid aus der Extraktionshülse herausgelöst.

Darstellung von 3-Hydroxi-3,4-dimethylhexanon-(5)

In einem 1l Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, bereitet man aus 24,3g (1 Mol) Magnesiumspänen und 109g (1 Mol) Äthylbromid in 300ml abs. Äther eine Äthylmagnesiumbromidlösung. Zu ihr läßt man unter kräftigem Rühren 53,5g (0,47 Mol) 3-Methylacetylaceton, verdünnt mit 50ml abs. Äther, langsam so zutropfen, daß der Äther durch die Reaktionswärme schwach siedet. Sobald nach einer Stunde kein Äthan mehr entweicht, kühlt man ab, gießt auf Eis, neutralisiert mit etwa 4n Salzsäure, extrahiert mit Äther und trocknet mit

Natriumsulfat. Die Destillation über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln liefert folgende Fraktionen:
Kp_{12} : 45 - 78,5° 10g, hauptsächlich unverändertes β - Diketon
Kp_{12} : 78,5° 24g rohes Ketol, entsprechend 35% Ausbeute.
Rückstand : 18g, die uneinheitlich sieden.
Das rohe Ketol färbt sich beim Stehen sehr rasch gelb bis braun, um es analysenrein zu erhalten, muß es ohne Kolonne noch zweimal destilliert werden.



Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit mit dem Kp_{12} : 80,5 - 81°
$C_8H_{16}O_2$ Mol.-Gew. : 144,2
Einwaage : 4,333mg CO_2 : 10,559mg H_2O : 4,304mg
gefunden : 66,50%C 11,12%H
berechnet : 66,62%C 11,19%H

3) Darstellung von Homomesityloxid

A) Durch Selbstkondensation von Methyläthylketon

Diese Versuche werden unter ziemlich einheitlichen Bedingungen durchgeführt; wenn nicht anders vermerkt, wird das Kondensationsmittel bei Zimmertemperatur zugesetzt. Zum Aufarbeiten gießt man den erkalteten Ansatz auf Eis, stellt mit verd. Salzsäure oder Natriumbicarbonatlösung neutral, extrahiert mit Äther und trocknet mit Natriumsulfat.
Bei der Destillation über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln geht nach Äther und Methyläthylketon das Homomesityloxid mit Kp_{12} : 53-57° aus alkalischer Kondensation und mit Kp_{12} : 44 - 58° aus saurer Kondensation über.
Einzelheiten gehen aus der Tabelle der nächsten Seite hervor.
Alle Homomesityloxid-Fraktionen dieser Herkunft wurden gaschromatographisch eingehend untersucht, die S. 4 - 5 über den Reaktionsweg mitgeteilten Ergebnisse wurden daran gewonnen.
Kondensation mit Zinkchlorid. Um die Spezifität dieser Reaktion zu erhöhen, wurde eine sehr schonende Methode angewandt, die jedoch auf Kosten der Ausbeute (5%) geht.
72g (1 Mol) Methyläthylketon, 23g (0,17 Mol) wasserfreies Zinkchlorid und 200g Chloroform werden in einer Apparatur mit Fraktionierkolonne, Leichtflüssigkeitsabscheider und Rückflußkühler 5 Tage zum Sieden erhitzt, in deren Verlauf sich etwa 1 ml Wasser abscheidet. Nach dem Auswaschen des Zinkchlorids mit Wasser, dem Ausschütteln der organischen Stoffe aus dem Waschwasser mit Äther,

gemeinsamem Trocknen über Natriumsulfat und Destillieren resultieren 3g Homomesityloxid, die das Gaschromatogramm von Abb. 4 ergeben.

Kondensationsmittel in Mol auf 1Mol Methyläthylketon		Ausbeute an Homomesityloxid	Bedingungen
x $NaOCH_3$	0,2	15%	1,5 Tage ZT
$Na[B(OCH_3)_4]$	0,2	22%	6 Tage RF
$K[B(OCH_3)_4]$	0,2	15%	3 Tage RF
$Mg(OCH_3)_2$	0,2	20%	4 Tage ZT
x $NaOC_2H_5$	4,0	12%	2 Tage ZT
CaC_2	0,3	18%	1 Tag RF
$ZnCl_2$	0,25	11%	4 Tage RF
$HgCl_2$	0,2	10%	2 Tage RF
$BF_3O(C_2H_5)_2$	0,2	16%	1 Tag ZT
$AlCl_3$	0,25	15%	1 Tag ZT
x HCl	0,6	18%	2 Tage ZT
x H_2SO_4	6,0	17%	2 Tage ZT
x Oleum, 20g 65%ig auf 1Mol		16%	1 Tag ZT
P_2O_5	0,2	20%	4 Tage RF
IR - 120	xx	30%	4 Tage RF

RF : Erhitzen zum Rückfluß

ZT : Stehen bei Zimmertemperatur

x : Das Kondensationsmittel wird unter Kühlung langsam zugegeben, sodaß der Ansatz Zimmertemperatur nicht überschreitet.

xx : 7g des sauren Ionenaustauschers pro Mol Methyläthylketon werden in die Hülse eines Heißextraktors gebracht.

B) Strukturbeweisende Synthesen von Homomesityloxid

Wittig Synthese

Darstellung von 1-Triphenylphosphoniumbutanon-(2)-bromid

Zu einer Lösung von 131g (0,5 Mol) Triphenylphosphin in 500ml abs. Benzol läßt man bei 50° unter Rühren 75,5g (0,5 Mol) 1-Brombutanon-(2) mit dem Kp_{12} : 50,5° und dem F : - 0,5° zutropfen. Sobald nach einigen Minuten das Phosphoniumsalz auszufallen beginnt, arbeitet man ohne zu erwärmen weiter. Man rührt noch 24 Stunden bei Raumtemperatur, saugt dann die farblose Suspension ab, wäscht mit abs. Benzol und trocknet bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Ausbeute : 194g, das sind 94%. Das so anfallende Produkt ist zur weiteren Umsetzung rein genug.

$[(C_6H_5)_3P\text{-}CH_2COC_2H_5]Br$ Farblose Kristalle, F : 250°, zweimal aus Benzol-Chloroform-Gemisch umkrist..

$C_{22}H_{22}OPBr$ Mol.-Gew. : 413,3

Einwaage : 4,991mg	CO_2 : 11,670mg	H_2O : 2,320mg	
gefunden :	63,78%C	5,20%H	19,48%Br
berechnet :	63,93%C	5,36%H	19,33%Br

Darstellung von Triphenylphosphoniumbutylen-(Δ P,1)-on-(2)

145g (0,35 Mol) Triphenylphosphoniumbutanon-(2)-bromid werden in wäßrigem Methanol (7l Wasser + 1l Methanol) gelöst und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit verd. Natronlauge versetzt, bis Phenolphthalein nach rot umschlägt. Dabei fällt rasch und fast vollständig das farblose Phosphoniumalkylen aus, das man absaugt, mit Wasser wäscht und im Hochvakuum über Phosphorpentoxid trocknet. Ausbeute : 112g, entsprechend 96%.

Das Rohprodukt schmilzt bei 214° und kann als solches weiter umgesetzt werden.

$(C_6H_5)_3P{=}CHCOC_2H_5$ Farblose Kristalle, F : 216°, zweimal aus Petroläther (Kp : 60 - 70°) Chloroform Gemisch umkristallisiert.

$C_{22}H_{21}OP$ Mol.-Gew. : 332,4

Einwaage : 4,750mg	CO_2 : 13,880mg	H_2O : 2,600mg	
gefunden :	79,78%C	6,13%H	
berechnet :	79,50%C	6,37%H	

Darstellung von Homomesityloxid

In einem 0,5l Autoklaven werden 91,5g (0,275 Mol) Triphenylphosphoniumbutylen-(Δ P,1)-on-(2) und 180ml (ca. 2 Mol) Methyläthylketon in einer Stickstoffatmosphäre unter Schütteln 16 Stunden auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid ab und destilliert über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methyläthylketons scheidet sich wieder eine größere Menge Triphenylphosphinoxid ab. Man nimmt das Homomesityloxid mit 100 ml Äther auf, wobei sich Triphenylphosphinoxid praktisch nicht löst und zerlegt dann über die gleiche Kolonne in folgende Fraktionen, bis auf wenig Vorlauf und Rückstand nur das gewünschte ungesättigte Keton.

Kp_{12} : 40 - 53° 2g
Kp_{12} : 53 - 54° 22g
Kp_{12} : 54 - 58° 2g

Ausbeute : 74% Rückstand : 0,5g braunes Harz

Destilliert man die Hauptfraktion noch einmal ohne Kolonne, so erhält man analysenreines Homomesityloxid, das identisch ist mit dem aus der alkalischen Selbstkondensation von Methyläthylketon.

$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2
Einwaage : 5,370mg CO_2 : 15,002mg H_2O : 5,389mg
gefunden : 76,24%C 11,23%H
berechnet : 76,14%C 11,18%H

Bestimmung von Brom in 1-Triphenylphosphoniumbutanon-(2)-bromid durch Titration mit 0,1n Natronlauge gegen Phenolphthalein

Diese Bestimmung beruht auf folgender, quantitativ verlaufenden Reaktion:

$$[(C_6H_5)_3P\text{-}CH_2COC_2H_5]Br + NaOH \xrightarrow[\text{Methanol}]{\text{Wasser}} (C_6H_5)_3P{=}CHCOC_2H_5 + NaBr$$

Man löst etwa 0,5g des Phosphoniumbromids in Methanol / Wasser (1 : 10) und titriert bei Raumtemperatur mit 0,1n Natronlauge bis Phenolphthalein umschlägt. Der Endpunkt ist scharf, doch verblaßt die Rosafärbung nach einiger Zeit wieder.
1ml 0,1n NaOH zeigt an 0,1 Milligrammol Phosphoniumbromid, das sind 41,332mg $[(C_6H_5)_3PCH_2COC_2H_5]Br$ oder 7,9916mg Bromidion.
Einwaage : 468,4 mg $[(C_6H_5)_3PCH_2COC_2H_5]Br$
Verbrauch : 11,42ml genau 0,1n Natronlauge
Bromgehalt in % : 799,16 · [ml 0,1n NaOH] : [mg Einwaage] = 19,48%
berechnet : 19,33%

Anmerkung: Keinen Erfolg brachten die Versuche, die Verbindungen des S-Quintetts von Homomesityloxid auf analogem Weg darzustellen.

$$(C_6H_5)_3P + BrCH\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix} \longrightarrow \left[(C_6H_5)_3P\text{-}CH\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}\right]^{\oplus} Br^{\ominus} \xrightarrow{-HBr}$$

$$(C_6H_5)_3P{=}C\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix} \xrightarrow[-(C_6H_5)_3PO]{+CH_3COC_2H_5} \begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$$

Das formulierte Phosphoniumbromid und Phosphinalkylen fallen nicht rein an; da das Phosphinalkylen bei etwa 185° unter Zersetzung schmilzt, unterhalb dieser Temperatur aber nicht mit Methyläthylketon reagiert, wurden diese Versuche eingestellt.

Oxinitril - Synthese

Darstellung von β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril
In einem 1l Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 39g (1 Mol) Natriumamid in Form von 130g einer 30 prozentigen Suspension in Benzol (Handelspräparat der Degussa) mit 500ml abs. Benzol verdünnt und

zum Sieden erhitzt. Unter Rühren gibt man binnen 5 Minuten 41g (1 Mol) Acetonitril zu und behält durch schwaches Heizen im Sieden. Darauf läßt man sogleich ohne Erwärmen 72g (1 Mol) Methyläthylketon binnen 35 Minuten zutropfen. Dabei entweicht stürmisch Ammoniak, während die Reaktionswärme den Ansatz lebhaft sieden läßt. Hat man alles Methyläthylketon - zuerst sehr langsam, dann rascher - zugegeben, so erhitzt man noch 1,5 Stunden zum Rückfluß. Dann läßt man abkühlen, gießt die gelb bis braun gefärbte Suspension auf 200g Eis, neutralisiert mit halbkonzentrierter Salzsäure, trennt die Benzolphase ab und schüttelt die wäßrige Phase mit Äther aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man die vereinten Auszüge über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln.

Man erhält so 60 - 65g β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril mit dem Kp_{12} : 101 - 102°, (Ausbeute 53 - 57%) daneben 6 - 7g Vorlauf und als Rückstand 13 - 15g Harz.

Dieses rohe Oxinitril färbt sich bei Raumtemperatur nach einigen Stunden blaß gelb und muß nochmals über eine Kolonne destilliert werden. Ohne größeren Verlust fällt es dann analysenrein an mit den Konstanten:

Kp_{12} : 102,5 - 103° Dichte bei 16° : 0,9625

$C_6H_{11}ON$ Mol.-Gew. : 113,2

Einwaage : 4,165mg CO_2 : 9,691mg H_2O : 3,596mg

Einwaage : 4,553mg N_2 : 0,492ml 24° 745 Torr

gefunden :	63,50%C	9,66%H	12,17%N
berechnet :	63,68%C	9,80%H	12,39%N

Das reine Oxinitril ist eine farblose, schwach viskose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur nach mehreren Tagen hellgelb färbt, im Kühlschrank aber unzersetzt haltbar ist.

Anmerkung: Manchmal zeigte sich beim Aufarbeiten, nach der Hydrolyse und dem Neutralisieren, eine intensive Blaufärbung, deren Ursache nicht untersucht wurde; die Ausbeute an Oxinitril sinkt dann auf 40 - 45%.

Darstellung von β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril

In der vorher beschriebenen Apparatur gibt man 39g (1 Mol) Natriumamid in Form von 130g einer 30 prozentigen Suspension in Benzol vor, verdünnt mit 400ml abs. Benzol und fügt bei Raumtemperatur 72g (1 Mol) Methyläthylketon binnen 5 Minuten hinzu. Durch die Reaktionswärme gerät der Ansatz ins Sieden. Unverzüglich läßt man unter Rühren zu der zähen, rein weißen Suspension 41g (1 Mol)

Acetonitril binnen 10 Minuten zutropfen, wobei der Ansatz weitersiedet. Danach erhitzt man noch 45 Minuten zum Rückfluß und arbeitet dann, wie vorher beschrieben, auf.
Die Ausbeute an rohem Oxinitril beträgt 68g, das sind 60%.

Darstellung von Homomesityloxid

In einem 1l Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, bereitet man aus 24,3g (1 Mol) Magnesiumspänen und 109g (1 Mol) Äthylbromid in 300ml abs. Äther eine Äthylmagnesiumbromidlösung. Zu ihr läßt man unter kräftigem Rühren 53g (0,47 Mol) β-Hydroxi-β-äthylbuttersäurenitril, verdünnt mit 50ml abs. Äther, langsam so zutropfen, daß der Äther durch die Reaktionswärme schwach siedet. Wenn alles zugegeben ist, erwärmt man noch 1,5 Stunden zum Rückfluß, kühlt ab, gießt auf Eis, neutralisiert mit etwa 4n Salzsäure, schüttelt mit Äther aus und trocknet über Natriumsulfat. Die Destillation über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln liefert folgende Fraktionen:

Kp_{12} : 40 - 50° 3g Vorlauf
Kp_{12} : 50 - 58° 14g rohes Homomesityloxid
Kp_{12} : 58 - 86° 4,5g
Kp_{12} : 86 - 102° 20g rohes, unverändertes Oxinitril
Rückstand : 6g

Zur Reinigung des rohen Homomesityloxids fällt man es als Semicarbazon, kristallisiert dieses einmal aus Methanol um, zerlegt es mit verd. Salzsäure, äthert aus und destilliert. In 17 prozentiger Ausbeute gewinnt man so 10g reines Homomesityloxid, das mit dem aus der alkalischen Selbstkondensation von Methyläthylketon identisch ist.

$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2
Einwaage : 5,683mg CO_2 : 15,915mg H_2O : 5,809mg
gefunden : 76,43%C 11,44%H
berechnet : 76,14%C 11,18%H

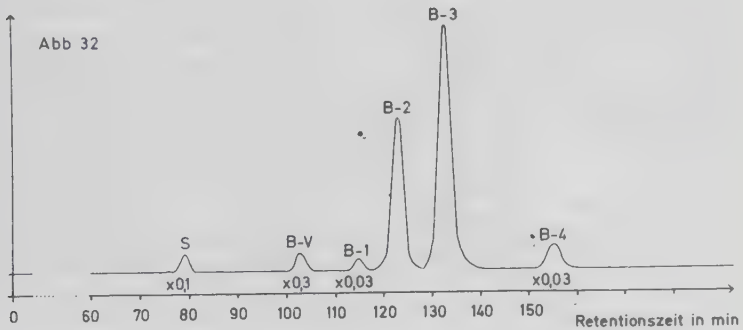
4) Trennung und Reindarstellung der Homomesityloxid-Isomeren

A) Homomesityloxid aus der alkalischen Selbstkondensation

Als Ausgangsmaterial dient das 99,9 proz. Homomesityloxid, das mit Natriummethylat entsteht, nur 0,1% der Verbindungen enthält, die für saure Kondensation charakteristisch sind und nur 0,6% der Vorpeaksubstanz 2-Äthylhexen-(1)-on-(4). Mit über 99% liegen die 4 Substanzen vor, cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5).

Gemisch von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

100g Homomesityloxid aus der Selbstkondensation mit Natriummethylat schüttelt man bei Raumtemperatur (20°) 3 bis 4 Tage mit einer Natriumsulfitlösung, die aus 100g Natriumpyrosulfit (Nr. 13 459 von Riedel de Haen), 200g Natriumbicarbonat und 500ml Wasser bereitet wird. Dabei bleiben 30 bis 35g Homomesityloxid unumgesetzt, die im Scheidetrichter abgetrennt und in einer Liebig-Apparatur destilliert werden. Nach dem Gaschromatogramm (Abb. 32) besteht dieses Produkt zu 98 - 99% aus cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5), 1 - 2% 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) und nur 0,1% anderen Homomesityloxid-Isomeren.



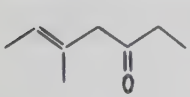
Säule: 10m Cu - Rohr Ø$_i$: 4mm mit 0,08% Ucon 50 HB 2M + 0,022% $AgNO_3$ auf Glasperlen

Ø: 0,25 - 0,30mm Säulentemperatur: 40°C Strömung: 15ml N_2/min Probemenge: 0,3µl Split 1:10

Substanz: Unumgesetztes Homomesityloxid der Reaktion mit $Na_2S_2O_5$ + $NaHCO_3$

cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

Eine 10 proz. Lösung von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) in n-Pentan (purum, Fluka) wird bei - 87° in einer Ammoniakfritte zur Kristallisation gebracht. Das abgeschiedene cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) wird abgesaugt und in gleicher Weise noch einmal umkristallisiert. Aus 30g cis-trans Isomerengemisch erhält man so etwa 0,8g an 99,5 prozentigem cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5), das nach dem Gaschromatogramm (Abb. 33) noch 0,5% der trans-Verbindung und nur Spuren der anderen Isomeren enthält.



$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 53°

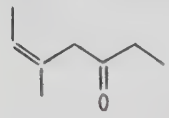
Einwaage : 4,454mg CO_2 : 12,435mg H_2O : 4,510mg

gefunden : 76,19%C 11,33%H

berechnet: 76,14%C 11,18%H

trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

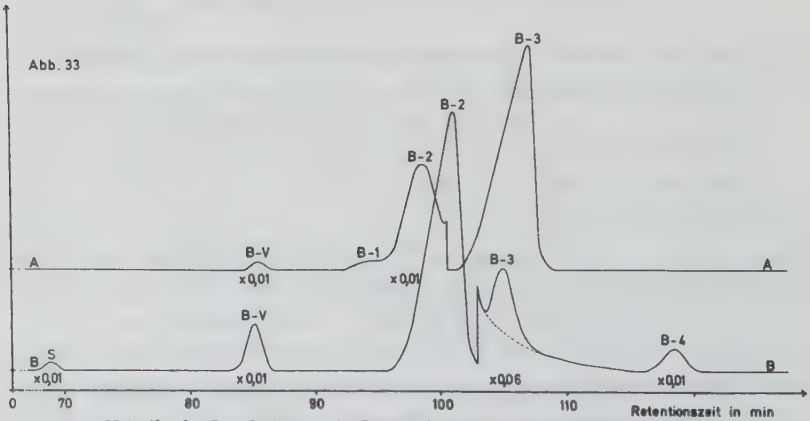
Aus der ersten Mutterlauge der Gewinnung von cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) fällt man nach dem Verjagen des Pentans das Semicarbazon. 0,1 Mol der Carbonylverbindung, das sind 12,6g Homomesityloxid, werden in 50ml Methanol gelöst, mit 11,1g Semicarbazidhydrochlorid und 12,6g Natriumbicarbonat versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Kohlendioxid - Entwicklung beendet ist. Durch Erhitzen zum Sieden und Zugabe von etwas Methanol bringt man das Semicarbazon in Lösung und filtriert von Kochsalz und überschüssigem Natriumbicarbonat ab. Von den beiden zu trennenden Isomeren bildet trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) das in Methanol schwerer lösliche Semicarbazon. Kristallisiert man 30 bis 35g Semicarbazon - Gemisch so oft um, bis noch etwa 0,8g übrigbleiben, so gewinnt man daraus durch Zersetzen mit wäßriger Oxalsäure bei Raumtemperatur 99,0 prozentiges trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5). Praktisch einzige Verunreinigung stellt nach dem Gaschromatogramm (Abb. 33) cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5) dar.



$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{13} : 54°

Einwaage : 4,397mg CO_2 : 12,296mg H_2O : 4,452mg

gefunden :	76,32%C	11,33%H
berechnet :	76,14%C	11,18%H



Säule: 10m Cu-Rohr Ø: 4mm mit 1% Emulphor O auf 60-80 mesh Chromosorb G

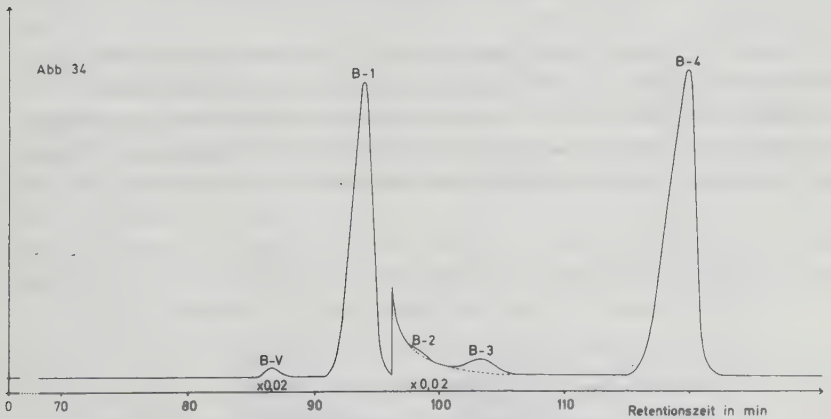
Säulentemperatur: 80°C Strömung: 30ml N_2/min Probemenge: 0,1µl

Reinheitsprüfung A: cis - B: trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)

Gemisch von cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

Die wäßrige Lösung des Bisulfitaddukts, die bei der Gewinnung des Gemischs von cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) anfällt, wird durch zweimaliges Ausschütteln mit je 100ml Äther von restlichem Homomesityloxid befreit. Von Ungelöstem saugt man ab und dunstet die Lösung im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer auf etwa das halbe Volumen ein. Ausgefallene Kristalle trennt man abermals ab und überführt die Lösung in einen Scheidetrichter, kühlt sie auf -5° und schüttelt mit 400 ml Äther von -15° und 750ml 30 prozentiger, 0° kalter Natronlauge. Dabei ist eine Temperatur von +8 bis $+10^{\circ}$ gut einzuhalten; wird sie tiefer, so erfolgt die Zersetzung zu langsam, wird sie höher, so tritt Umlagerung ein. Insgesamt schüttelt man 3 mal je 30 Minuten lang mit 400ml Äther und arbeitet die Ätherextrakte getrennt auf. Dazu wäscht man sie mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Die mittlere Fraktion ist etwas reiner als die beiden anderen, 99,8 proz., wie ihr Gaschromatogramm (Abb. 34) zeigt.

Diese Zersetzung liefert 35 bis 40g cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5), das sind 55% der Menge an Homomesityloxid, die als Bisulfitaddukt vorgelegen ist.



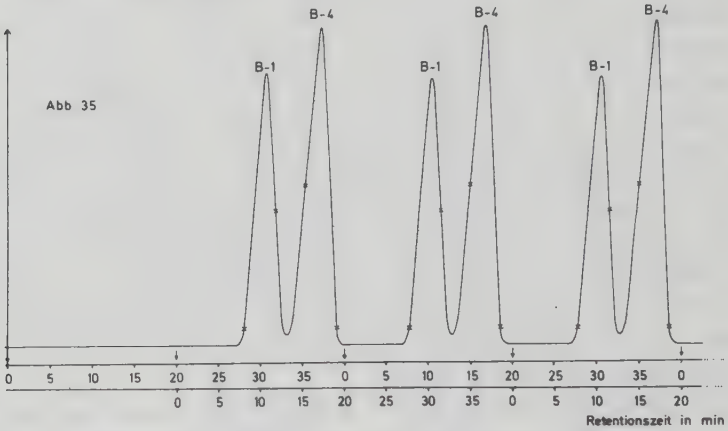
Säule: 10m Cu-Rohr Φ_i: 4mm mit 1% Emulphor O auf 60-80 mesh Chromosorb G

Säulentemperatur: 80°C Strömung: 30 ml N_2/min Probemenge: 0,1µl

Substanz: Aus dem Bisulfitaddukt regeneriertes Homomesityloxid

cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

Diese beiden Isomeren lassen sich in einfacher Weise präparativ gaschromatographisch trennen (Abb. 35) und fallen in vorzüglicher Reinheit an (Abb. 36). cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) ist 99,6 proz., trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) sogar 99,96 proz..

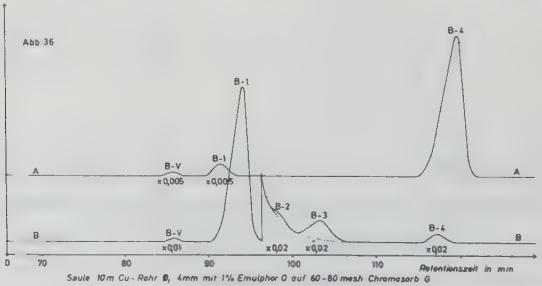


Säule: 6m Al-Rohr Ø$_i$: 8mm mit 30% SE-30 auf Chromosorb W 60-80 mesh

Säulentemperatur: 110°C Strömung: 400ml N_2/min Druck: 1,4atü Probemenge: 80µl

Substanz: Aus dem Bisulfitaddukt regeneriertes Homomesityloxid

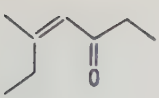
Durch Abb. 35 kommt auch zum Ausdruck, wie man durch neue Probenaufgabe schon vor der Elution der vorher eingespritzten Substanz den Durchsatz in der präparativen Gaschromatographie erhöhen kann. Nur unbedingte Reinheit erlaubt solches Arbeiten. Das Zeichen X markiert das Schneiden der Fraktionen.



Saule 10m Cu-Rohr Ø$_i$ 4mm mit 1% Emulphor O auf 60-80 mesh Chromosorb G

Säulentemperatur 80°C Strömung: 30 ml N_2/min Probemenge 0,1µl

Reinheitsprüfung A: trans- B: cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

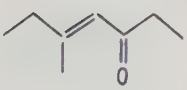


cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 52 - 53°

Einwaage : 4,737mg CO_2 : 13,217mg H_2O : 4,746mg

gefunden:	76,15%C	11,21%H
berechnet :	76,14%C	11,18%H



trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)

$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 55°

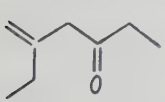
Einwaage : 4,000mg CO_2 : 11,165mg H_2O : 3,970mg

gefunden :	76,17%C	11,21%H
berechnet :	76,14%C	11,18%H

2-Äthylhexen-(1)-on-(4)

Zur ersten Anreicherung destilliert man Homomesityloxid aus der Selbstkondensation mit Natriummethylat bei Normaldruck mit fünf Gew.-% Dicyclohexylamin über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln. Im Destillat, das bei 158 bis 162° langsam entnommen wird, ist die Vorpeaksubstanz in etwa zehnfacher Menge enthalten als im Ausgangsmaterial. Zur weiteren Anreicherung schüttelt man 50g Destillat 3 bis 4 Tage mit 50g Natriumpyrosulfit und 100g Natriumbicarbonat in 250ml Wasser und entfernt so die beiden konjugierten Isomeren cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5). Das unumgesetzte Homomesityloxid wird abgetrennt, zweimal mit 100ml Äther aus der wäßrigen Phase ausgeschüttelt, vereint getrocknet und über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln fraktioniert. Die zuerst übergehenden Anteile vom Kp_{12} : 52 bis 53° enthalten mehr des gewünschten Ketons als spätere Fraktionen. Einmalige präparative Gaschromatographie (Abb. 37) liefert 98,5 prozentiges 2-Äthylhexen-(1)-on-(4), zweimalige präparative Gaschromatographie führt zu einem 99,6 prozentigen Präparat, dessen Reinheit Abb. 43 zeigt.

Das im ersten Arbeitsgang (Abb. 37, Diagramm A) aufgefangene Produkt wird in einem zweiten (Diagramm B, wegen der anderen Zusammensetzung natürlich nicht identisch mit A) nachgereinigt.

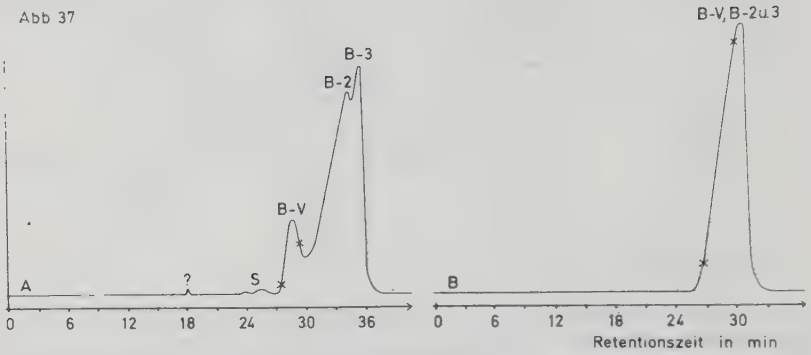


$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 52°

Einwaage : 4,510mg CO_2 : 12,590mg H_2O : 4,520mg

gefunden :	76,16%C	11,22%H
berechnet :	76,14%C	11,18%H

Abb 37



Säule: 6m Glas-Rohr $\emptyset_i$: 8mm mit 25% Ucon 50 LB 300x auf Chromosorb W 60-80 mesh

Säulentemperatur: 120°C Strömung: 400ml N_2/min Druck 1,6atü Probe A: 200µl B: 100µl

Gewinnung der Vorpeak-Substanz von Homomesityloxid aus der alkal Selbstkondensation

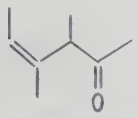
B) Homomesityloxid aus der sauren Selbstkondensation

Mit Phosphorpentoxid gelangt man besonders einfach zu diesem Ausgangsmaterial, das zu 70 bis 75% aus den für die saure Kondensation charakteristischen Verbindungen besteht.

trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

In den tiefer siedenden Anteilen Kp_{12}: 44 bis 46° des mit Phosphorpentoxid dargestellten Homomesityloxids ist die gesuchte Verbindung am reichlichsten enthalten. Aus 40g bereitet man in der bei trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) beschriebenen Weise das Semicarbazon und kristallisiert es aus Methanol so oft um, bis noch 1g Semicarbazon vom F: 203° übrigbleiben. Dieses zersetzt man mit verd. Salzsäure, nimmt das Keton mit n-Pentan auf, trocknet mit Sikkon Fluka und destilliert in einer kleinen Apparatur. Das Semicarbazon von trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) hydrolysiert wesentlich schwerer als das von trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5), gegen wäßrige Oxalsäure ist es praktisch resistent. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit (Abb. 39) beträgt 98,7%, einzige Verunreinigung ist das entsprechende cis-Isomere. Anmerkung: Im Ausgangsmaterial liegt trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) neben der dreifachen Menge an cis-Isomerem vor. Eine Isomerisierung, wie sie bei der Darstellung von 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) beschrieben wird, ergibt ein Destillat, das

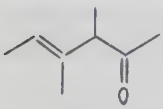
beide Isomere im Verhältnis 1 : 2 enthält. Von diesem Material gelangt man über die Semicarbazone noch einfacher zu reinerem trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5). Für die nachfolgende Darstellung von cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) geht man aber besser von nicht isomerisiertem Homomesityloxid aus.



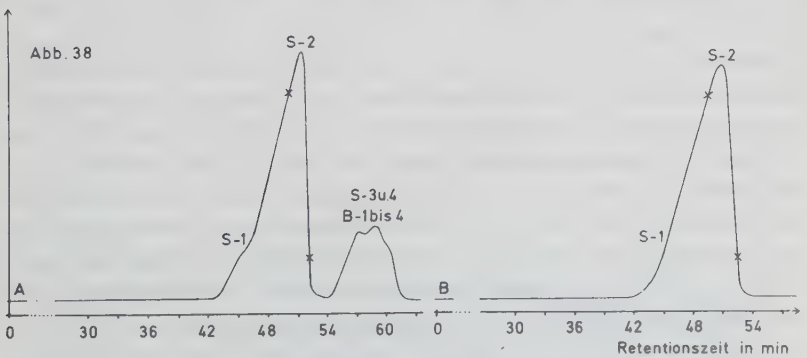
$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 43 - 44°
Einwaage : 4,803mg CO_2 : 13,360mg H_2O : 4,772mg
gefunden : 75,91%C 11,12%H
berechnet: 76,14%C 11,18%H

cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

Die Mutterlauge, die bei der Darstellung der Semicarbazone zur Gewinnung von trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) anfällt, wird schrittweise eingedunstet und von ausfallendem Semicarbazon abgesaugt, bis zuletzt noch 20 bis 25ml Lösung übrigbleiben. Durch Verjagen des Methanols kommt man zu den leichtestlöslichen Semicarbazonen, aus denen man mit verd. Salzsäure die Ketone in Freiheit setzt und in n-Pentan aufnimmt. Das nach dem Verdunsten des Pentans verbleibende Homomesityloxid wird zweimal präparativ gaschromatographiert (Abb. 38) und liefert dann 99,4 prozentiges cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) (Abb. 39).



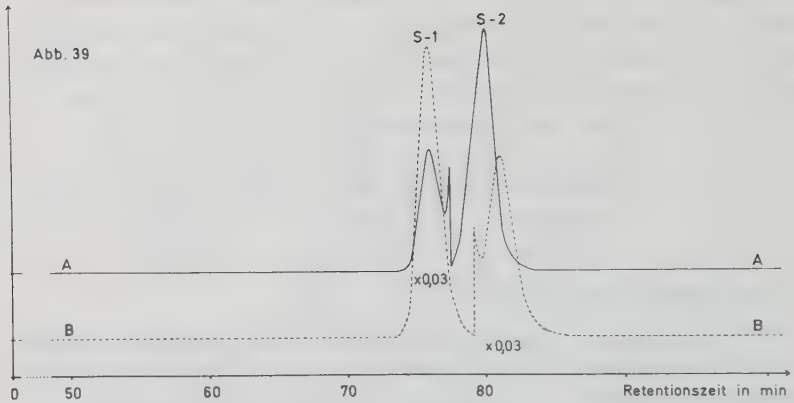
$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 44 - 45°
Einwaage : 5,768mg CO_2 : 16,074mg H_2O : 5,764mg
gefunden : 76,05%C 11,18%H
berechnet : 76,14%C 11,18%H



Säule : 7m Cu-Rohr Øi : 8mm mit 25% Trikresylphosphat auf Chromosorb W 60-80mesh

Säulentemperatur: 120°C Strömung : 400ml N_2/min Druck 2,7atü Probe A und B : 120µl

Reingewinnung von cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)



Säule: 10m Cu-Rohr Øi: 4mm mit 1% Trikresylphosphat auf 60-80 mesh Chromosorb G Säulentemperatur: 80°C Strömung: 30ml N_2/min Probemenge: 0,1µl

Reinheitsprüfung A: cis- B: trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)

Gemisch von cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)

Aus 100g Homomesityloxid der höhersiedenden Anteile (Kp_{12}: 47-53°) der Selbstkondensation mit Phosphorpentoxid entfernt man cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) durch 3 bis 4 tägiges Schütteln mit 100g Natriumpyrosulfit, 200g Natriumbicarbonat und 500ml Wasser als Bisulfitaddukt.

Das unumgesetzte Homomesityloxid der ersten Bisulfitreaktion trennt man ab und erhitzt davon 50g unter Rühren 2 Tage mit 25g Natriumpyrosulfit und 125ml 20 prozentiger wäßriger Trimethylaminlösung auf 80°.

Von der zweiten Bisulfitreaktion interessiert nur das Addukt, das man abtrennt und durch Ausäthern von unumgesetztem Homomesityloxid befreit. Die wäßrige Lösung des Addukts überführt man in einen 2l Scheidetrichter, kühlt sie auf 0° und zersetzt sie vorsichtig, im Abzug, mit 500ml 30 prozentiger Natronlauge und 200ml Äther, beide von 0°. Die Zersetzung dauert 4 Stunden, während deren man gelegentlich umschüttelt und auf Zimmertemperatur kommen läßt. Die abgetrennte Ätherphase wird mit Wasser neutral gewaschen und ohne zu trocknen eingedunstet.

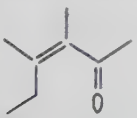
So erhält man 4 bis 5g, das sind 8 bis 10%, eines Gemischs der vier konjugierten Homomesityloxid-Isomeren, das jetzt einer dritten Bisulfitreaktion zugeführt wird.

Diese 4 bis 5g werden 6 bis 7 Tage mit 10g Natriumpyrosulfit,

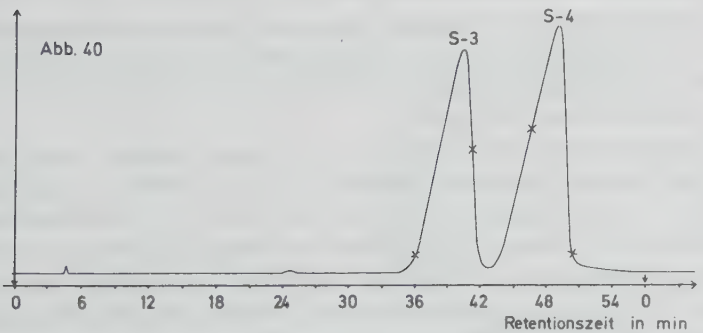
20g Natriumbicarbonat und 50ml Wasser geschüttelt. Dabei gehen cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) quantitativ in das Bisulfitaddukt über, während cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) unverändert und rein zurückbleiben und abgetrennt werden. Mit wenig Äther schüttelt man einmal aus, vereint mit dem abgetrennten 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5), wäscht einmal mit Wasser, trocknet über Sikkon Fluka und destilliert. So gewinnt man 2 bis 3g reines Gemisch von cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5).

cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)

Die gaschromatographische Trennung dieser beiden cis-trans Isomeren in präparativem Maßstab ist ungleich schwieriger als die von cis- und trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) und verlangt sehr polare Säulen (Abb. 40).
Das starke Tailing solcher Säulen beeinträchtigt die Reinheit der an zweiter Stelle eluierten Substanz, so ist cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) 99,7 proz., trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5) nur 96,4 proz., aber ausschließlich mit dem cis-Isomeren verunreinigt (Abb. 41).

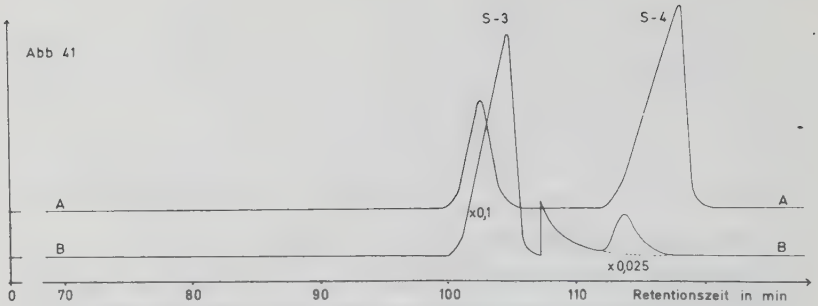


cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)
$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp_{12} : 53 - 54°
Einwaage : 3,053mg CO_2 : 8,495mg H_2O : 3,050mg
gefunden : 75,95%C 11,18%H
berechnet : 76,14%C 11,18%H



Säule: 6m Glas-Rohr Ø$_i$: 8mm mit 25% Äthylenglykoldi-(ß-cyanäthyläther) auf Chromosorb W 60-80 mesh Säulentemp.: 95°C Strömung: 450ml N_2/min Druck 2,0atü Probe: 70µl

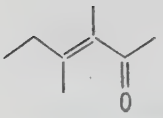
Substanz: Homomesityloxid, charakter. für die saure Selbstkondensation, 3. und 4. Hauptpeak



Säule: 10m Cu-Rohr Ø; 4mm mit 1% Emulphor O auf 60-80 mesh Chromosorb G

Säulentemperatur: 80°C Strömung: 30 ml N_2/min Probemenge: 0,1 µl

Reinheitsprüfung A: trans - B: cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)



trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)
$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew.: 126,2 Kp_{12}: 53 - 54°
Einwaage: 3,600mg CO_2: 10,045mg H_2O: 3,640mg
gefunden: 76,15%C 11,32%H
berechnet: 76,14%C 11,18%H

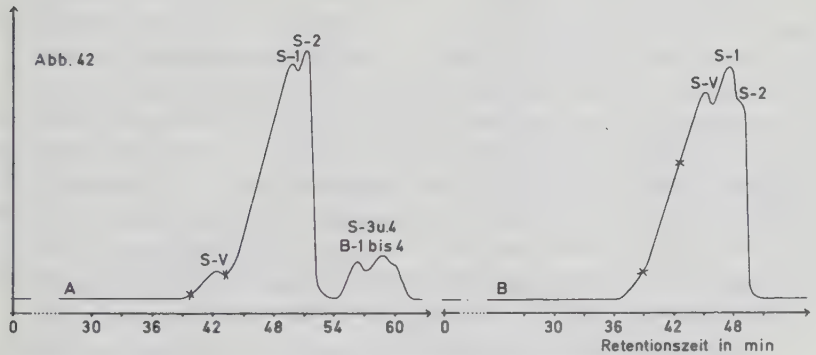
2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

Die drei dekonjugierten Verbindungen cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) und 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) lassen sich präparativ-gaschromatographisch sehr leicht von den übrigen sieben Isomeren abtrennen, bei geringen Ansprüchen an Reinheit sogar durch Destillation. Bei der Wahl des Ausgangsmaterials für die Reingewinnung dieser drei Isomeren entscheidet nur deren Verhältnis zueinander, die übrigen sieben interessieren als jederzeit leicht abtrennbar nicht.
Für 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) liegt dieses Verhältnis zu cis- und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) [beide zusammengerechnet] ziemlich ungünstig, 1 : 17 vor und 1 : 11 nach der Isomerisierung. 50g Homomesityloxid aus der Konsensation mit Phosphorpentoxid werden mit 2g Toluol-p-sulfonsäuremonohydrat bei Normaldruck über eine 30cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln destilliert. In 2 bis 3 Stunden entnimmt man etwa 35g Destillat mit dem Kp: 153° und bricht ab, sobald gegen Ende der Reaktion größere Mengen Wasser erscheinen und zugleich der Siedepunkt sinkt.
Fast kommt diesem Versuch größeres theoretisches als praktisches Interesse zu, zeigt er doch, daß auch die (zumindest drei) für

die saure Kondensation charakteristischen Isomeren ineinander umwandelbar sind. Damit ist die Bezeichnung Tautomere auch für das S-Quintett gerechtfertigt.

Aus dem Destillat der Isomerisierung gewinnt man 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4) durch zweimalige präparative Gaschromatographie (Abb. 42) in 96 prozentiger Reinheit (Abb. 43, siehe auch S. 39).

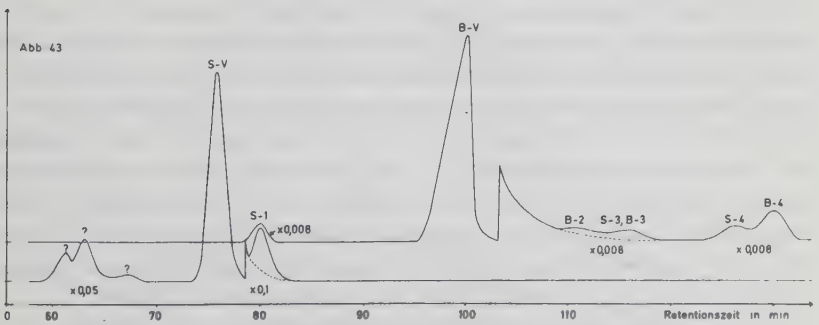
Die Möglichkeit, selbst bei so schlechter Trennung (Abb. 42) durch wiederholte präparative Gaschromatographie mit geeignetem Schneiden der Fraktionen eine für die Konstitutionsaufklärung ausreichende, genügend reine Menge in die Hand zu bekommen, bedeutet eine gewisse positive Überraschung. Wieder zeigt sich



Säule: 7m Cu-Rohr Ø$_i$: 8mm mit 25% Trikresylphosphat auf Chromosorb W 60-80mesh

Säulentemperatur: 120°C Strömung: 400ml N_2/min Druck: 2,7atü Probe A: 500µl B: 100µl

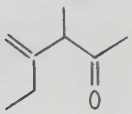
Gewinnung der Vorpeak-Substanz von Homomesityloxid aus der sauren Selbstkondensation



Säule: 10m Cu-Rohr Ø$_i$: 4mm mit 1% Trikresylphosphat auf 60-80mesh Chromosorb G Säulentemperatur: 80°C

Strömung: 30ml N_2/min Probemenge: 0,1µl A: 2-Äthylhexen-(1)-on-(4) B: 2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

der große Unterschied in der Trennleistung analytischer und präparativer Säulen, besonders, wenn beide Prozesse optimiert werden.



$C_8H_{14}O$ Mol.-Gew. : 126,2 Kp nicht bestimmt
Einwaage : 4,700mg CO_2 : 13,105mg H_2O : 4,740mg

gefunden :	76,10%C	11,28%H
berechnet :	76,14%C	11,18%H

Acetylierung von Homomesityloxid

1) Mit Acetonenolacetat

25g (0,2 Mol) Homomesityloxid aus Methyläthylketon und Natriummethylat werden mit 25g (0,25 Mol) Acetonenolacetat und 5 Tropfen conz. Schwefelsäure versetzt. Über eine 30cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln destilliert man das entstehende Aceton ab, gibt noch 2 Tropfen conz. Schwefelsäure zu, wenn die Acetonentwicklung nachläßt und bricht ab, wenn kein Aceton mehr übergeht. Den erkalteten Ansatz verdünnt man mit 100ml Äther, wäscht mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert über eine 30cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln. Nach unverändertem Acetonenolacetat gehen 3 bis 5g relativ reines cis- und trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) mit dem Kp_{12} : 53 - 54° über. Nach 8g Zwischenlauf folgen mit Kp_{12} : 79 - 82° 20g analysenreines Homomesityloxidenolacetat (Ausbeute : 60%)

$C_{10}H_{16}O_2$ Mol.-Gew. : 168,2
Einwaage : 4,004mg CO_2 : 10,500mg H_2O : 3,417mg

gefunden :	71,57%C	9,55%H
berechnet :	71,39%C	9,59%H

2) Mit Dimethylanilin und Acetylchlorid

25g (0,2 Mol) Homomesityloxid aus Methyläthylketon und Natriummethylat werden mit 48,5g (0,4 Mol) Dimethylanilin und 31,4g (0,4 Mol) Acetylchlorid 12 Stunden auf dem Wasserbad zum Rückfluß erhitzt. Den erkalteten Ansatz nimmt man mit 300ml Äther auf, wäscht mit verd. Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaktion, dann mit Natriumbicarbonatlösung bis zur bleibend alkalischen Reaktion, zuletzt mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Destillation über eine 30cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln liefert 27g, das sind 80% Homomesityloxidenolacetat als farblose Flüssigkeit mit dem Kp_{12}: 79 - 82°, die folgende Analyse ergibt.
Beide Darstellungsweisen führen zu dem gleichen Vielkomponentengemisch von Homomesityloxidenolacatat.

$C_{10}H_{16}O_2$ Mol.-Gew. : 168,2
Einwaage : 6,233mg CO_2 : 16, 320mg H_2O : 5,400mg
gefunden : 71,46%C 9,07%H
berechnet : 71,39%C 9,59%H

Die Menge an unumgesetztem Homomesityloxid ist so gering, daß es im Vorlauf untergeht, keine eigene Fraktion bildet.

5) Umlagerung der Homomesityloxid-Tautomeren

In kleinen länglichen Hahnampullen mit etwa 0,5ml Inhalt, die mit Stickstoff gespült wurden, führt man mit einer 250µl Hamiltonspritze 130µl, das sind etwa 115 bis 118mg eines reinen B-Homomesityloxid-Isomeren ein. Damit beim Öffnen des Hahns (1,5 mm Bohrung) zur Probeentnahme nichts entweichen oder hineingelangen kann, verschließt man noch mit einem passenden Silicongummistopfen und setzt darauf eine Gummikappe auf. Jetzt bringt man die Isomerisierungsgefäße, bis dicht unter den Hahn eintauchend, in einen Wasserthermostaten, dessen Temperatur auf 60 ± 0,1° gehalten wird. Nach 30 Minuten, wenn der Temperaturausgleich erreicht ist, nimmt man mit einer 10µl Hamiltonspritze 4µl Triäthylamin auf, entfernt die Gummikappe, öffnet den Hahn, durchsticht den Silicongummi und spritzt das Amin in die Ampulle zum Homomesityloxid ein.
Von Zeit zu Zeit entnimmt man aus den Ampullen, sinngemäß mit einer 10µl Hamiltonspritze verfahrend, Proben von 0,1µl, die sogleich quantitativ gaschromatographisch untersucht werden. Dazu muß der Hahn nur einige Sekunden geöffnet werden. Die Bedingungen für die Gaschromatographie sind die gleichen wie in Abb. 33 und 36; die quantitative Auswertung geschieht wie bei den Reinheitsbestimmungen durch Ausschneiden und Wägen der Peaks. Alle quantitativen Bestimmungen wurden am Doppel-FID-Gerät Modell 810 der Firma F und M vorgenommen. Aus Substanzmangel mußte auf stoffspezifische Korrekturfaktoren verzichtet werden, die bei diesen Isomeren wenig ins Gewicht fallen würden.

6) Semicarbazone der Homomesityloxid-Tautomeren

Diese Derivate finden sich in der Literatur mehrfach beschrieben [11], doch darf man sie, da sichere Anzeichen für eine Umlagerung bestehen, nur bedingt als charakteristisch ansehen.

Schon bei der Darstellung (S. 80) kann Isomerisierung eintreten, so war aus reinem cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) kein einheitlich schmelzendes Semicarbazon erhältlich. Zum unscharfen Schmelzpunkt kommt noch eine starke Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung des Semicarbazons; je nach den Bedingungen - einstündiges Trocknen bei 80° und 0,5 Torr, Sublimieren bei 90° und 0,001 Torr oder zwölfstündiges Erhitzen auf 105° - schmilzt es zwischen 110 und 140°.

Die Vermutung, daß sich das Semicarbazon von cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) bei der besagten Darstellung und Handhabung umlagert, wird durch die Gaschromatographie der daraus regenerierten Carbonylverbindungen bestätigt. Eine Umlagerung bei der Regenerierung ist zwar nicht ausgeschlossen, aber doch unwahrscheinlich, da ja trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5) und trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5) aus ihren Semicarbazonen rein zugänglich sind.

Nach den Gaschromatogrammen erfolgt im Semicarbazon von cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) die cis-trans Isomerisierung viel rascher als die Wanderung der C=C Doppelbindung in die Dekonjugation. Ganz ähnlich verhält sich das Semicarbazon von trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5).

Eine eingehende Untersuchung der Semicarbazone aller Homomesityloxid-Tautomeren, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war, verspricht interessante Ergebnisse.

Literaturverzeichnis

1) J. T. Adams und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 66, 1220 (1944)
R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 67, 1510 (1945)
F. W. Swamer und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 72, 1352 (1950)

2) M. Métayer und N. Epinay, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1095 (1948)

3) J. D. Gettler und L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. 65, 1824 (1943)
H. Ryan und A. Devine, Proc. Roy. Irish Acad. Sect. B, 32, 208 (1916)

4) Diss. H. Waldmann, Univ. Erlangen-Nürnberg 1966

5) Standard Oil Development Co., E. P. 665 376 (1952)
C. 1954, 6826

6) J. Schramm, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1581 (1883)
A. Drweski und J. Wiemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 1941 (1951)

7) H. D. Law und F. M. Perkin, Pr. chem. Soc. 23, 308 (1907)
C. 1908, I,1610

8) C. Porlezza und U. Gatti, Gazz. chim. ital. 55, 224 (1925)
C. 1925, II,1515

9) A. Petrow, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2548 (1927)

10) H. Bredereck, G. Lehmann, C. Schönfeld und E. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1414 (1939)

11) A. E. Abbott, G. A. R. Kon und R. D. Satchell, J. chem. Soc. [London] 1928, 2514

12) F. Bodroux und F. Taboury, Bull. Soc. chim. France [4], 3, 829 (1908); ibid. [4], 5, 950 (1909)
F. Bodroux und F. Taboury, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 422 (1909)
O. Becker und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 121, 1303 (1922)
W. I. Jessafow, W. M. Guljakow, W. W. Kargopolzewa, A. P. Kulakowa, G. W. Rasmysslow und N. D. Toporow, Z. obsc. Chim. 10, (72), 1973 (1940) C. 1941, II,872
C. A. 35, 3958 (1941)
R. Ja. Lewina und N. P. Schuscherina, Z. obsc. Chim. 20, (82), 868 (1950) C. 1951, II,3433 C. A. 44, 9336e (1950)

A. N. Pudowik, R. D. Ssabirowa und T. A. Tener
Z. obsc. Chim. 24, (86), 1026 (1954) C. 1956, 3010
R. Ya. Levina, V. K. Daukshas und P. A. Kaikaris, Z. obsc. Chim. 29, 1056 (1959) C. A. 54, 1256d (1960)
M. Quadrat-i-Khuda, M. Manzoor-i-Khuda und N. A. Jeelani, Pakistan J. Sci. Ind. Res. 7, (2), 81 (1964)
C. A. 62, 7651f (1965)
C. Weizmann, E. P. 573 724 (1945) C. A. 43, 4287h (1949)
13) Pariselle und Simon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 173, 86 (1921)
J. E. Dubois, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224, 1018 und 1506 (1947)
H. J. Shine, J. chem. Soc. [London] 1951, 8
L. van Hove und H. van Risseghem, Bull. Soc. chim. France [5], 19, 113 (1952)
14) J. E. Dubois, Bull. Soc. chim. France [5], 22, 272 (1955)
15) J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [5], 1, 1101 (1934)
16) V. I. Aksenova, Uchenye Zapiski Saratov. Gosudarst. Univ. N. G. Chernyshevskogo, Sbornik Nauch. Rabot Studentov, 1939, (2), 92 C. A. 35, 6238 (1941)
17) J. B. Ekeley und W. W. Hove, J. Amer. chem. Soc. 45, 1917 (1923)
18) A. Franke und T. Köhler, Liebigs Ann. Chem. 433, 314 (1923)
19) G. Vavon und J. Conia, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223, 157 (1946)
20) W. Wayne und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 62, 3401 (1940)
21) V. Grignard und M. Fluchaire, Ann. Chimie [10], 9, 1 (1928)
22) Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acétylène, Belg. P. 513 866 (1954) C. 1956, 3154
E. P. 733 650 (1955) C. A. 50, 8710a (1956)
23) Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acétylène, F. P. 1 096 646 (1955) C. 1958, 1698
E. P. 794 344 (1958) C. A. 53, 2119a (1959)
S. A. Ballard und V. E. Haury, Shell Development Co., F. P. 941 124 (1949) C. 1950, I, 618
24) S. G. Powell und C. H. Secoy, J. Amer. chem. Soc. 53, 765 (1931)
25) J. A. Mitchell und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 53, 330 (1931)
26) R. Fujii, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. 69, 151 (1948) C. A. 46, 4474e (1952)
27) M. E. Winfield, Austral. J. sci. Res. 3A, 290 (1950) C. A. 45, 1953h (1951)

28) H. O. Mottern, Standard Oil Development Co., A. P. 2 549 508 (1951) C. 1953, 1398
29) J. G. Miller, Porocel Corp., A. P. 2 800 510 (1957) C. 1960, 6660
30) W. A. Bailey jr. und W. H. Peterson, Shell Development Co., A. P. 2 393 510 (1946) C. A. 40, 2455 (1946)
31) I. N. Kamenskaya, Trudy Vsesoyuz. Nauch. Issledovatel. Inst. po. Perarabotke Slantsev 2, 269 (1954) C. A. 53, 17014b (1959)
32) F. R. Charlton und D. A. Dowden, Imperial Chemical Industries Ltd., E. P. 688 207 (1953) C. 1953, 7659
und D. B. P. 863 938 (1953) C. 1956, 7975
33) R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959)
34) J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [4], 49, 426 (1931)
35) C. V. Gheorgiu, Bull. Sect. scient. Acad. roum. 8, 68 (1922/23) C. 1923, III, 209
V. Grignard und J. Colonge, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 1349 (1930)
C. Weizmann, A. P. 2 388 101 (1945) C. A. 40, 593 (1946)
C. Weizmann und Mitarbb., J. Soc. chem. Ind. 67, 205 (1948)
R. Heilmann, G. de Gaudemaris und K. Noack, Bull. Soc. chim. France [5], 21, 992 (1954)
R. Ya. Levina, N. P. Shusherina, E. G. Treshchova und V. M. Tatevskii, Z. obsc. Chim. 22, 199 (1952) C. A. 46, 10095 (1952)
36) N. B. Lorette, J. org. Chemistry 22, 346 (1957)
37) J. Barthel und J. E. Dubois, Z. physik. Chem. N. F. 23, 37 (1960)
38) W. I. Jessafow, Z. obsc. Chim. 19, (81), 1720 (1949)
C. 1952, 4116
39) A. Gero, J. org. Chemistry 19, 1960 (1954)
A. Schellenberger und G. Hübner, Chem. Ber. 98, 1938 (1965)
40) F. Petuely und N. Meixner, Mh. Chem. 84, 1061 (1953)
41) H. Meerwein und T. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 (1929)
G. Hesse und M. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 658, 21 (1962)
Diplomarbeit R. Hatz, Erlangen 1963
42) E. P. Kohler und J. L. E. Erickson, J. Amer. chem. Soc. 53, 2301 (1931)
43) J. Salkind, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 486 (1905)
C. 1905, II, 753
44) C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 330, 185 (1904)
45) A. Roedig, in Houben - Weyl - Müller: Methoden der organischen Chemie, Thieme - Verlag, Stuttgart 1960, Bd. 5/4 S. 178
Anmerkung: Sorgfältiges Fraktionieren im vollen Wasser-

strahlvakuum liefert mehr als die doppelte, dort angegebene Ausbeute.

46) F. Ramirez und S. Dhersowitz, J. org. Chemistry 22, 41 (1957)
O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957)
U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

47) G. Wittig, W. Böll und K. H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962)

48) K. Ziegler und H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 495, 84 (1932)
H. Lettré, G. Meiners und H. Wichmann, Naturwiss. 33, 157 (1946)
R. Levine und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 68, 760 (1946)

49) P. Bruylants, Bull. Acad. Belg. Classe Sciences [5], 17, 1008 (1931) C. 1932, I,802

50) M. Pestemer und D. Brück, in Houben - Weyl - Müller : Methoden der organischen Chemie, Thieme - Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 3/2, S. 618

51) R. Mecke und K. Noack, Chem. Ber. 93, 210 (1960)

52) K. Nakanishi : Infrared Absorption Spectroscopy - Practical, Holden - Day, Inc., San Francisco und Nankodo Co. Ltd., Tokyo (1962)

53) H. Suhr : Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965)

54) L. M. Jackman : Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, New York (1959)

55) E. O. Fischer und W. Hieber, Z. anorg. allg. Chem. 271, 229 (1953)

56) F. Muth, in Houben - Weyl - Müller : Methoden der organischen Chemie, Thieme - Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 335

57) E. Heuser, in Houben - Weyl - Müller : Methoden der organischen Chemie, Thieme - Verlag, Stuttgart 1953, Bd. 2, S. 449

58) H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner und O. Jeger, Helv. chim. Acta 46, 678 (1963)

59) H. C. Volger und W. Brackman, Recueil Trav. chim. Pays - Bas 84, 1017 (1965)

60) R. Wiechert, U. Kerb und P. E. Schulze, Naturwiss. 51, 86 (1964)

61) M. Verzele, in Sample Pages from G. C. Preparative Separations, Wilkens Instrument and Research, Inc.,

Walnut Creek, Calif., 10-7
62) G. Büchi und N. C. Yang, Helv. chim. Acta 38, 1338 (1955)
M. Mousseron - Canet, M. Mousseron und P. Legendre, Bull. Soc. chim. France 1961, 1509
63) G. Büchi und N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957)
64) J. J. Hurst und G. H. Whitham, J. chem. Soc. [London] 1960, 2864
65) C. Harries und G. Roeder, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3357(1899)
66) K. G. Lewis und G. J. Williams, Tetrahedron Letters 50, 4573 (1965)
67) R. Ya. Levina, V. N. Kostin und P. A. Gembitskii, Z. obsc. Chim. 29, 2456 (1959) C. A. 54, 9796g (1960)
68) M. S. Kharasch und P. O. Tawney, J. Amer. chem. Soc. 67, 128 (1945), ibid. 63, 2308 (1941)
69) I. Maclean und R. P. A. Sneeden, Tetrahedron 21, 31 (1965)
70) N. C. Yang und M. J. Jorgenson, Tetrahedron Letters 19, 1203 (1965)
71) V. I. Esafov, Z. obsc. Chim. 19, 1115 (1949) C. A. 44, 5795 (1950)
72) C. A. McDowell und S. Sifniades, J. Amer. chem. Soc. 84, 4606 (1962)
H. Waldmann, Univ. Erlangen - Nürnberg, unveröffentl. Untersuchungen
73) F. Porsch und H. Farnow, Dragoco-Berichte 6, 115 (1960)
74) K. Schaffner, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 22, 1 (1964)
75) K. J. Crowley, R. A. Schneider und J. Meinwald, J. chem. Soc. [London] (C) 1966, 571
76) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966)
77) Diplomarbeit U. Dutt, Erlangen 1965
78) U. Dutt, Univ. Erlangen - Nürnberg, unveröffentl. Untersuchungen
79) K. Weinges, F. Toribio und E. Paulus, Liebigs Ann. Chem. 688, 127 (1965)

Anhang

Eine Zusammenstellung mit Symbolen, Strukturen, Bezeichnungen und gesondert einigen Daten aller 10 Homomesityloxid-Isomeren faßt das Wesentlichste und Neue in Tabellenform zusammen und wurde für diese Stelle ausersehen, um das Nachschlagen zu erleichtern.

Symbol	Struktur	Bezeichnung
B-1		cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5)
B-4		trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5)
B-2		trans-3-Methylhepten-(2)-on-(5)
B-3		cis-3-Methylhepten-(2)-on-(5)
B-V		2-Äthylhexen-(1)-on-(4)
S-1		trans-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)
S-2		cis-3,4-Dimethylhexen-(2)-on-(5)
S-3		cis-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)
S-4		trans-3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)
S-V		2-Äthyl-3-methylpenten-(1)-on-(4)

	UV-Absorption[1]				IR-Absorption[1]		
Symbol	$\lambda_{C=C}$	$\varepsilon_{C=C}$	$\lambda_{C=O}$	$\varepsilon_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	Kp_{12}
B-1	233	$1{,}1 \cdot 10^4$	327	39,5	1692	1626	52 - 53°
B-4	233	$1{,}2 \cdot 10^4$	326	41	1692	1625	55°
B-2	-	-	294	100	1716	1672	53°
B-3	-	-	295	112	1714	1670	53°
B-V	-	-	286, 293	88	1719	1650	52°
S-1	-	-	295	141	1717	1664	43 - 44°
S-2	-	-	297, 290	150	1718	1665	44 - 45°
S-3	240	$6{,}4 \cdot 10^3$	316	64	1689	1618	53 - 54°
S-4	240	$6{,}3 \cdot 10^3$	317	58	1691	1623	53 - 54°
S-V	-	-	290	95	1712	1642	-

1) λ in mu, ε in $1 \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$, ν in cm^{-1}, - nicht bestimmt

L e b e n s l a u f

Rolf Hatz,

geboren am 21. Oktober 1936 in Nürnberg
als Sohn des Geschäftsführers Heinrich Hatz
und seiner Ehefrau Auguste, geb. Mühleder.

Schule und Studium:
1943 bis 1947 Volksschule in Fürth / Bayern
1947 bis 1956 Oberrealschule in Fürth / Bayern,
Reifezeugnis vom 19. Juli 1956

Seit Wintersemester 1956 / 57 Studium der Chemie an der Universität Erlangen - Nürnberg.
Diplom - Chemiker - Vorprüfung am 26. Juni 1959
Diplom - Chemiker - Hauptprüfung am 27. Februar 1963

Dem Bayerischen Staat danke ich für die Verleihung eines Stipendiums für besonders Begabte während zehn Semestern.

Seit Mai 1964 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie I der Universität Erlangen - Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK - Rudolf Rodenbusch